

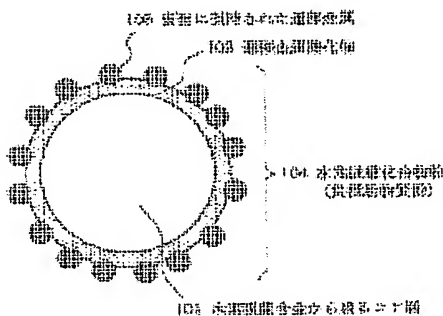
POWDER MATERIAL, ELECTRODE STRUCTURE, MANUFACTURE OF THEM, AND SECONDARY BATTERY**Publication number:** JP10275631 (A)**Publication date:** 1998-10-13**Inventor(s):** KAWAKAMI SOICHIRO**Applicant(s):** CANON KK**Classification:**

- international: C01G53/04; B22F1/00; B22F1/02; C22C1/00; C22C19/00; C22F1/00; C22F1/10; C23C28/00; H01M4/26; H01M4/32; H01M4/38; H01M4/52; H01M4/62; H01M10/30; C01G53/00; B22F1/00; B22F1/02; C22C1/00; C22C19/00; C22F1/00; C22F1/10; C23C28/00; H01M4/26; H01M4/32; H01M4/38; H01M4/52; H01M4/62; H01M10/24; (IPC1-7): C22C1/00; H01M10/30; B22F1/00; B22F1/02; C01G53/04; C22C19/00; C22F1/00; C22F1/10; C23C28/00; H01M4/26; H01M4/32; H01M4/38; H01M4/52; H01M4/62

- European:

Application number: JP19970359809 19971226**Priority number(s):** JP19970359809 19971226; JP19960349530 19961227; JP19970015331 19970129**Abstract of JP 10275631 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance overcharging resistance and charge/discharge efficiency by using a powder material prepared by forming a metal oxide having oxidation resistance on a core layer mainly comprising a hydrogen storage alloy, and forming the dispersion layer of a metal element for activating hydrogen on the metal oxide in a negative electrode. **SOLUTION:** Hydrogen storage compound powder 104 is formed by covering a core layer 101 made of a hydrogen storage alloy with a transition metal oxide 102 so as to carry a transition metal element on the surface. In a secondary battery using the hydrogen storage compound powder 104 as a negative active material and nickel hydroxide as a positive active material, hydrogen generated in a negative electrode during charge is adsorbed by the transition metal 103 carried on the outermost surface, and an active, atom-state hydrogen is efficiently generated. The active, atom-state hydrogen passes through the transition metal oxide 102, and is stored in the hydrogen storage alloy 101 in the core layer. In the overcharge, the transition metal oxide 102 suppresses oxidation of the hydrogen storage alloy 101 by excess oxygen gas generating in a positive electrode.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-275631

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/30		H 0 1 M 10/30	Z
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	C
	1/02		D
C 0 1 G 53/04		C 0 1 G 53/04	
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F
審査請求 未請求 請求項の数154 O L (全 34 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平9-359809

(22)出願日 平成9年(1997)12月26日

(31)優先権主張番号 特願平8-349530

(32)優先日 平8(1996)12月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-15331

(32)優先日 平9(1997)1月29日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

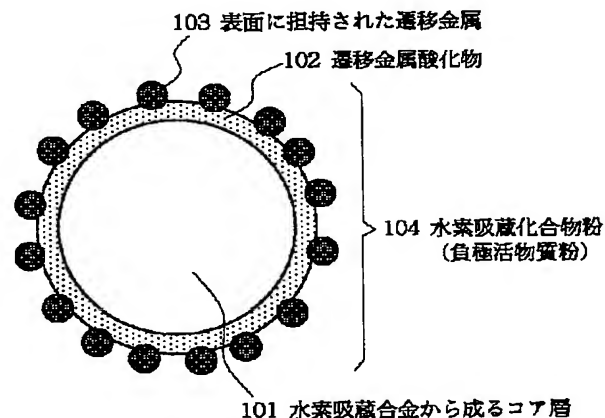
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

(54)【発明の名称】 粉末材料、電極構造体、それらの製造方法及び二次電池

(57)【要約】

【課題】 過充電耐性が良好であり、充放電効率が高く、サイクル寿命の長いアルカリ二次電池を提供する。

【解決手段】 コア層の水素吸蔵合金101が遷移金属酸化物層102で被覆され、その最表面に遷移金属103が分散担持されている水素吸蔵機能を持った粉末材料。及びその粉末材料を用いたアルカリ二次電池用電極構造体、及び該電極構造体を負極として用いた二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的に水素を吸蔵放出する化合物からなる粉末材料において、
水素を吸蔵する合金をコアとして、
そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、
さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、
少なくとも三層以上の構造を有している、ことを特徴とした水素吸蔵放出能を有する粉末材料。

【請求項2】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る金属酸化物の層から構成されることを特徴とする請求項1記載の粉末材料。

【請求項3】 前記合金の金属酸化物層の表面に分散された、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項1記載の粉末材料。

【請求項4】 前記水素を吸蔵するコア層主成分がニッケル元素とマグネシウム元素から構成されていることを特徴とする請求項1記載の粉末材料。

【請求項5】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高いことを特徴とする請求項4記載の粉末材料。

【請求項6】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層のマグネシウム元素の一部がマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉄、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換されていることを特徴とする請求項4又は5記載の粉末材料。

【請求項7】 電解質にアルカリを使用する二次電池の負極の主構成材として用いられる請求項1ないし6のいずれかに記載の粉末材料。

【請求項8】 水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、

水素吸蔵放出能を有した粉末材料を主構成材として形成された、電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項9】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る金属酸化物の層から構成されることを特徴とする請求項8記載の電気化学的に水素吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項10】 前記合金の金属酸化物層の表面に分散された、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項8記載の電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項11】 前記水素を吸蔵するコア層主成分がニッケル元素とマグネシウム元素から構成されていることを特徴とする請求項8記載の電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項12】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高いことを特徴とする請求項11記載の電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項13】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層のマグネシウム元素の一部がマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換されていることを特徴とする請求項11又は12記載の電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電極構造体。

【請求項14】 前記主構成材に加えて、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状からなる群から選択される少なくとも形状の異なる二種類の粉末の導電補助材を含むことを特徴とする請求項8記載の電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項15】 前記導電補助材が、炭素材、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種類以上の材料からなることを特徴とする請求項14記載の電池用電極構造体。

【請求項16】 前記炭素材が非晶質カーボン又は黒鉛からなる請求項15記載の電池用電極構造体。

【請求項 17】 電解質にアルカリを使用する二次電池の負極として用いられる請求項 8 乃至 16 のいずれかに記載の電極構造体。

【請求項 18】 少なくとも、負極、電解質、正極から構成される、電解質にアルカリを使用する二次電池において、負極が、

水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、水素吸蔵放出能を有した化合物からなる粉末材料を主構成材として形成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項 19】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の酸化を防止し原子状水素が通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る金属酸化物の層から構成されることを特徴とする請求項 18 記載の二次電池。

【請求項 20】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の金属酸化物層の表面に分散された、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項 18 記載の二次電池。

【請求項 21】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の水素を吸蔵するコア層主成分がニッケル元素とマグネシウム元素から構成されていることを特徴とする請求項 18 記載の二次電池。

【請求項 22】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高いことを特徴とする請求項 21 記載の二次電池。

【請求項 23】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層のマグネシウム元素の一部がマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換されていることを特徴とする請求項 21 記載の二次電池。

【請求項 24】 前記負極が、前記主材に加えて、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、などから選択される少なくとも形状の異なる二種類以上の粉末の導電補助材から形成されていることを特徴とする請求項 18 記載の二次電池。

【請求項 25】 前記導電補助材が、炭素材、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種類以上の材料からなることを特徴とする請求項 24 記載の二次電池。

【請求項 26】 前記炭素材が非晶質カーボン又は黒鉛からなる請求項 25 記載の二次電池。

【請求項 27】 リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物、もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料。

【請求項 28】 リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物、もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を主構成材として構成されていることを特徴とする電極構造体。

【請求項 29】 前記水酸化ニッケルからなる主構成材に加えて、水酸化第二ニッケル第一ニッケル 1～30 重量%を含む請求項 28 記載の電極構造体。

【請求項 30】 電解質にアルカリを使用する二次電池の正極として用いられる請求項 28 又は 29 記載の電極構造体。

【請求項 31】 少なくとも、負極、正極、電解質から構成される、電解質にアルカリを使用する二次電池において、

正極が、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を主構成材として構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項32】 前記正極において水酸化ニッケルからなる主構成材に加えて、水酸化第二ニッケル第一ニッケル1～30重量%が含まれる請求項31記載の二次電池。

【請求項33】 少なくとも、負極、正極、電解質から構成される、電解質にアルカリを使用する二次電池において、

負極が、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、水素吸蔵放出能を有した化合物粉末材料を主構成材とし、且つ、正極が、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を0.5原子%以上10原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸化元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を主構成材としていることを特徴とする二次電池。

【請求項34】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化物の層から構成されることを特徴とする請求項33記載の二次電池。

【請求項35】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の金属酸化物層の表面に分散された、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項33記載の二次電池。

【請求項36】 前記負極の主材となる化合物粉末材料の水素を吸蔵するコア層主成分がニッケル元素とマグネシウム元素から構成されていることを特徴とする請求項33記載の二次電池。

【請求項37】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている、水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高いことを特徴とする請求項36記載の二次電池。

【請求項38】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成される、コア層のマグネシウム元素の一部が、マグネシウムよりイオン化傾向の小さい

元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換されていることを特徴とする請求項36記載の二次電池。

【請求項39】 前記負極及びまたは前記正極が、前記主構成材に加えて、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、から選択される少なくとも形状の異なる二種類以上の粉末の導電補助材から形成されたことを特徴とする請求項33記載の二次電池。

【請求項40】 前記導電補助材が、炭素材、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種類以上の材料からなることを特徴とする請求項39記載の二次電池。

【請求項41】 前記炭素材が非晶質カーボン又は黒鉛からなる請求項40記載の二次電池。

【請求項42】 前記正極において水酸化ニッケルからなる主構成材に加えて、水酸化第二ニッケル第一ニッケル1～30重量%が含まれる請求項33記載の二次電池。

【請求項43】 電気化学的に水素を吸蔵放出する化合物からなる粉末材料の製造方法において、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を設ける工程と、該金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素を分散させる工程とを、少なくとも有することを特徴とした水素吸蔵放出能を有する化合物からなる粉末材料の製造方法。

【請求項44】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成する工程が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化物の層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項45】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成する工程が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水素を吸蔵する合金粉を浸漬し、遷移金属酸化物の層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項44記載の粉末材料の製造方法。

【請求項46】 前記水素を吸蔵するコア層の表面に金属酸化物の層を形成する工程において、アルカリ金属元

10

20

30

40

50

素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素から選択される一種類以上の金属元素を含有させることを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項47】 モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムから選択される少なくとも一種以上の遷移金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の水酸化物もしくは塩を添加し、該溶液を用いて前記水素を吸蔵するコア層の表面に金属酸化物の層を形成することで前記水素を吸蔵するコア層の外側の金属酸化物の層に、アルカリ金属元素、アルカリ土類元素、希土金属元素から選択される一種類以上の金属元素を含有させる請求項46記載の粉末材料の製造方法。

【請求項48】 前記水素を活性状態にする機能を有した遷移金属元素を分散させる工程が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の金属元素を分散させる工程であることを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項49】 前記水素を活性状態にする機能を有した金属元素を分散させる工程が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素の塩を前記水素吸蔵合金の金属酸化物層の表面に付着させる工程と、その工程の後、遷移金属の塩を還元する工程を含むことを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項50】 前記遷移金属の塩が、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、有機酸の塩、硫酸塩、から選択される一種類以上の塩であることを特徴とする請求項49記載の粉末材料の製造方法。

【請求項51】 前記遷移金属元素を分散させる工程において、水素吸蔵合金を遷移金属の塩であって、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、有機酸の塩、硫酸塩から選択される一種類以上の塩を溶液に浸漬した後、沈殿剤を反応させて、水素吸蔵合金の前記金属酸化物の表面に遷移金属化合物を沈着させる工程と、遷移金属化合物を還元する工程を含むことを特徴とする請求項43の粉末材料の製造方法。

【請求項52】 前記沈殿剤が、アルカリであることを特徴とする請求項51記載の粉末材料の製造方法。

【請求項53】 前記沈殿剤が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニウム塩から選択される一種類以上の化合物であることを特徴とする請求項52記載の粉末材料の製造方法。

【請求項54】 前記沈殿剤が、水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、尿素、から選択される一種類以上の化合物であることを特徴とする請求項51記載の粉末材料の製造方法。

【請求項55】 前記粉末材料のコア層主成分をニッケル元素とマグネシウム元素から調製する工程を含むことを特徴とする請求項43記載の水素吸蔵放出能を有する粉末材料の製造方法。

【請求項56】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高くする工程を含むことを特徴とする請求項55記載の水素吸蔵放出能を有する粉末材料の製造方法。

【請求項57】 前記コア層となる主成分のニッケル元素とマグネシウム元素から形成される水素を吸蔵する合金を調製する工程が、マグネシウム粉のマグネシウム元素をイオン化傾向の違いを利用した化学反応によってニッケル元素で置換して成る水素吸蔵合金粉の調製工程を少なくとも含むことを特徴とする請求項55記載の粉末材料の製造方法。

【請求項58】 前記コア層となる主成分のニッケル元素とマグネシウム元素から形成される水素を吸蔵する合金を調製する工程が、マグネシウム粉を、ニッケルの塩を溶媒に溶かした溶液に浸漬することで、マグネシウム元素をニッケル元素で置換して成る水素を吸蔵する合金粉の調製工程を少なくとも含むことを特徴とする請求項57記載の粉末材料の製造方法。

【請求項59】 前記ニッケルの塩を溶かす溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項58記載の粉末材料の製造方法。

【請求項60】 前記粉末材料のコア部分の水素を吸蔵する合金の調製工程が、マグネシウム粉に水酸化ニッケルを付着させた後に、還元する工程を少なくとも含有することを特徴とする請求項55記載の粉末材料の製造方法。

【請求項61】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層のマグネシウム元素の一部をマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換する工程を含むことを特徴とする請求項55記載の粉末材料の製造方法。

【請求項62】 前記水素を吸蔵するニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層のマグネシウム元素の一部をマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラ

ジウム、白金から選択される一種類以上の元素での置換がイオン化傾向の違いを利用した化学反応によってなされる工程を含むことを特徴とする請求項6記載の粉末材料の製造方法。

【請求項63】 粉末材料のコア層の主成分元素のニッケルに対するマグネシウムの元素比率が0.8～2.2の範囲であることを特徴とする請求項5に記載の粉末材料の製造方法。

【請求項64】 粉末材料に熱処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項65】 前記熱処理温度が100～600℃の範囲であることを特徴とする請求項64記載の粉末材料の製造方法。

【請求項66】 前記熱処理工程が、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスから選択される一種類以上のガスから成る雰囲気若しくは減圧下で行われることを特徴とする請求項64記載の粉末材料の製造方法。

【請求項67】 粉末材料に対し、水素プラズマ処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項43記載の粉末材料の製造方法。

【請求項68】 得られたバルクの化合物を不活性ガスもしくは水素ガスを含む雰囲気下で粉砕する工程を含むことを特徴とする請求項43の少なくとも一項記載の粉末材料の製造方法。

【請求項69】 電池用電極構造体の製造方法であって、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を設ける工程と、さらにその金属酸化物層の表面に、水素活性状態にする機能を有した金属元素を分散させる工程と、以上の工程で得られる水素吸蔵放出能を有した材料を主構成材として成形物を形成する工程を少なくとも含むことを特徴とした電池用電極構造体の製造方法。

【請求項70】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成する工程が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化物の層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項71】 前記合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成する工程が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水素を吸蔵する合金粉を浸漬し、遷移金属酸化物の層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項70記載の電池用電極構造体

の製造方法。

【請求項72】 前記水素を吸蔵するコア層の表面の金属酸化物の層を形成する工程において、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素から選択される一種類以上の金属元素を含有させることを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項73】 モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムからの選択される少なくとも一種以上の遷移金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の水酸化物もしくは塩を添加し、該溶液を用いて前記水素を吸蔵するコア層の表面に金属酸化物を形成することで前記水素を吸蔵するコア層の外側の金属酸化物の層に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素から選択される一種類以上の金属元素を含有させる請求項72記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項74】 前記水素を活性状態にする機能を有した金属元素を分散させる工程が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素を分散させる工程であることを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項75】 前記水素を活性状態にする機能を有した遷移金属元素を分散させる工程が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素の塩を前記水素吸蔵合金の金属酸化物層の表面に付着させる工程と、その工程の後、遷移金属の塩を還元する工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項76】 前記遷移金属の塩が、ハロゲン化合物、硝酸塩、炭酸塩、有機酸の塩、硫酸塩、から選択される一種類以上の塩であることを特徴とする請求項75記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項77】 前記遷移金属元素を分散させる方法が、水素吸蔵合金を遷移金属の塩の溶液に浸漬した後、沈殿剤を反応させて、水素吸蔵合金粉表面に遷移金属化合物を沈着させる工程と、遷移金属化合物を還元する工程を含むことを特徴とする請求項75記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項78】 前記沈殿剤が、アルカリであることを特徴とする請求項77記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項79】 前記沈殿剤が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニウム塩から選択される一種類以上の化合物であることを特徴とする請求項

10

20

30

40

50

78記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項80】 前記沈殿剤が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、尿素、から選択される一種以上化合物であることを特徴とする請求項77記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項81】 前記主構成材である粉末材料のコア層主成分を、ニッケル元素とマグネシウム元素から形成する工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項82】 前記ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されている水素を吸蔵するコア層表面部のニッケル元素の元素濃度がコア層中心部より高くする工程を含むことを特徴とする請求項81記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項83】 前記コア層となる主成分がニッケル元素とマグネシウム元素から形成する水素を吸蔵する合金からなる粉末材料を調製する工程が、マグネシウム粉のマグネシウム元素をイオン化傾向の違いを利用した化学反応によってニッケル元素で置換して成る水素吸蔵合金粉の調製工程を少なくとも含むことを特徴とする請求項81記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項84】 前記コア層となる主成分のニッケル元素とマグネシウム元素から形成される水素を吸蔵する合金を調製する工程が、マグネシウム粉を、ニッケルの塩を溶媒に溶かした溶液に浸漬することで、マグネシウム元素をニッケル元素で置換して成る水素を吸蔵する合金粉の調製工程を少なくとも含むことを特徴とする請求項83記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項85】 前記ニッケルの塩を溶かす溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項84記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項86】 前記粉末材料のコア部分の水素を吸蔵する合金の調製工程が、マグネシウム粉に水酸化ニッケルを付着させた後に、還元する工程を少なくとも含むことを特徴とする請求項81記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項87】 前記水素を吸蔵する、ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層の、マグネシウム元素の一部をマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガ、ン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種以上元素で置換する工程を含むことを特徴とする請求項81記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項88】 前記水素を吸蔵する、ニッケル元素とマグネシウム元素から構成されるコア層の、マグネシウム元素の一部をマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マン

ガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種以上元素での置換がイオン化傾向の違いを利用した化学反応によってなされる工程を含むことを特徴とする請求項87記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項89】 前記粉末材料のコア層の層の主成分元素のニッケルに対するマグネシウムの元素比率が0.8～2.2の範囲であることを特徴とする請求項81乃至88のいずれかに記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項90】 前記水素吸蔵合金の表面の金属酸化物層上に金属元素を分散させて得られた材料をさらに不活性ガスもしくは水素ガスを含む雰囲気下で粉碎する工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項91】 前記主構成材である水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料から成る層を集電体上に焼結工程を経て形成して構造体を得ることを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項92】 前記主構成材である水素を吸蔵する化合物粉末材料から成る層を集電体上に結着剤を用いて形成して構造体を得ることを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項93】 前記主構成材の化合物粉末材料に加えて、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、からなる群より選択される少なくとも形状の異なる二種類以上の粉末の導電補助材を用いて電極構造体を作製することを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項94】 前記導電補助材として炭素材、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種以上材料を用いることを特徴とする請求項93記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項95】 前記炭素材が非晶質カーボン又は黒鉛からなる請求項94記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項96】 前記粉末材料に対して熱処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項97】 熱処理温度が100～600℃の範囲であることを特徴とする請求項96記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項98】 前記熱処理工程が、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスから選択される一種以上ガスから成る雰囲気若しくは減圧下で行われることを特徴とする請求項96記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項99】 前記粉末材料に対し水素プラズマ処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項69記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項100】 前記電極構造体は、電解質にアルカリを用いる二次電池の電極である請求項69乃至99いずれかに記載の電極構造体の製造方法。

【請求項101】 リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を0.5原子%以上10原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タン

グステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を調製する工程を含むことを特徴とした粉末材料の製造方法。

【請求項102】 コバルト塩もしくはニッケル塩の溶液に、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素の一種類以上の塩を添加した溶液に、水酸化ニッケル粉を分散させた後、アルカリを反応させ、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タン

グステン、バナジウム、チタン、から選択される元素を含有した水酸化コバルトまたは水酸化ニッケルで被覆した水酸化ニッケル粉を得ることを特徴とした請求項101記載の粉末材料の製造方法。

【請求項103】 前記アルカリとして水酸化リチウム又は水酸化カリウムを用いる請求項102記載の粉末材料の製造方法。

【請求項104】 水酸化コバルトをアンモニア水に溶解させた飽和溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬し、水酸化リチウムもしくは水酸化カリウムを添加した後煮沸して、コバルトと酸素と水素とリチウム元素から成るヒドロオクロコバルト(II)酸リチウムまたはコバルトと酸素と水素とカリウム元素から成るヒドロオクソコバルト(II)酸カリウムで被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項101記載の粉末材料の製造方法。

【請求項105】 水酸化ニッケル粉に、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケルと、少なくとも100℃で分解するアルカリ金属の有機酸塩を混合した後、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケルと有機酸塩が分解する温度まで加熱して、コバルト元素と酸素元素とアルカリ金属元素から成る化合物またはニッケル元素と酸素元素とアルカリ金属元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項101記載の粉末材料の製造方法。

【請求項106】 前記少なくとも100℃で分解するアルカリ金属の塩が酢酸リチウム又はクエン酸リチウムである請求項105記載の粉末材料の製造方法。

【請求項107】 モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬した後、乾燥熱処理して上記金属元素と酸素元素と水素元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項101記載の粉末材料の製造方法。

【請求項108】 前記粉末材料は電解質としてアルカリを使用する二次電池の正極の主構成材料となる請求項101記載の粉末材料。

【請求項109】 リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を0.5原子%以上10原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を調製する工程と、該粉末材料を成形して構造体を得る工程を含むことを特徴とした電池用電極構造体の製造方法。

【請求項110】 コバルト塩もしくはニッケル塩の溶液に、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素の一種類以上塩を添加した溶液に、水酸化ニッケル粉を分散させた後アルカリを反応させ、リチウム、カリウム、マンガン、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素を含有した水酸化コバルトまたは水酸化ニッケルで被覆した水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項109記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項111】 前記アルカリとして水酸化リチウムまたは水酸化カリウムを用いる請求項110記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項112】 水酸化コバルトをアンモニア水に溶解させた飽和溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬し、水酸化リチウムもしくは水酸化カリウムを添加した後煮沸して、コバルトと酸素と水素とリチウム元素から成るヒドロオクソコバルト(II)酸リチウムまたはコバルトと酸素と水素とカリウム元素から成るヒドロオクソコバルト(II)酸カリウムで被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項109記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項113】 水酸化ニッケル粉に、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケルと、少なくとも100℃で分解す

るアルカリ金属との有機酸塩を混合した後、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケルと有機酸塩が分解する温度まで加熱して、コバルトと酸素とアルカリ金属元素から成る化合物またはニッケルと酸素とアルカリ金属元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項 109 記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項 114】 前記少なくとも 100℃で分解するアルカリ金属の塩が酢酸リチウムやクエン酸リチウムである請求項 113 記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項 115】 モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬した後、乾燥熱処理して差上記遷移金属元素と酸素元素と水素元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を調製する工程を含むことを特徴とした請求項 109 記載の電池用電極構造体の製造方法。

【請求項 116】 水酸化ニッケルからなる粉末材料に、水酸化第二ニッケル第一ニッケル 1~30 重量%を混合し、得られた混合物を用いて構造体を得る請求項 109 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 117】 前記水酸化第二ニッケル第一ニッケルをアルカリ材料を用いて調製する工程を有する請求項 116 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 118】 硝酸ニッケルと水酸化アルカリと臭素を用いて前記水酸化第二ニッケル第一ニッケルを調製する工程を有する請求項 116 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 119】 ニッケルと水酸化アルカリと過酸化アルカリとを用いて前記水酸化第二ニッケル第一ニッケルを調製する工程を有する請求項 116 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 120】 前記電極構造体が電解質としてアルカリを使用する二次電池の正極の主構成材料となる請求項 109 乃至 119 のいずれかに記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 121】 リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を調整する工程、及び該粉末材料を多孔質の集電体に充填する工程を含むことを特

徴とした電池用電極構造体の製造方法。

【請求項 122】 前記多孔質集電体の材料がニッケル金属であることを特徴とした請求項 121 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 123】 前記粉末材料に加えて、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、から選択される少なくとも形状の異なる二種類の粉末の導電補助材を多孔質集電体に充填して構造体を作製する工程を含むことを特徴とした請求項 121 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 124】 前記導電補助材として、非晶質カーボン、黒鉛、ニッケル、から選択される一種類以上の材料を用いることを特徴とする請求項 123 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 125】 前記炭素材が非晶質カーボン又は黒鉛からなる請求項 124 記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 126】 前記電極構造体が電解質としてアルカリを用いる二次電池の正極となる請求項 121 乃至 125 のいずれかに記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 127】 マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分と、該コア部分の表面に合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層とを有する、水素吸蔵放出能を有する粉末材料。

【請求項 128】 前記合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムから選択される一種以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項 127 記載の粉末材料。

【請求項 129】 前記金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種類以上の金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項 127 記載の粉末材料。

【請求項 130】 前記マグネシウム-ニッケル合金のコア部分が非晶質である請求項 127 記載の粉末材料。

【請求項 131】 前記金属酸化物層が少なくとも非晶質相から成ることを特徴とする請求項 129 記載の粉末材料。

【請求項 132】 マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分と、該コア部分の表面に合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層とを有する粉末材料を主材として形成された、電気化学的に水素を吸蔵放出する機能を有した電池用電極構造体。

【請求項 133】 前記合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムから選択される一種以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項 13

10

20

30

40

50

2記載の電極構造体。

【請求項134】 前記金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項132記載の電極構造体。

【請求項135】 前記マグネシウム-ニッケル合金のコア部分が非晶質である請求項132記載の電極構造体。

【請求項136】 前記金属酸化物層が少なくとも非晶質相から成ることを特徴とする請求項134記載の電極構造体。

【請求項137】 少なくとも、負極、電解質、正極から構成される、電解質にアルカリを使用する二次電池において、負極が、マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分と、該コア部分の表面に合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層とを有する粉末材料を主材として形成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項138】 前記負極における合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムから選択される一種以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項137記載の二次電池。

【請求項139】 前記負極における金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項137記載の二次電池。

【請求項140】 前記マグネシウム-ニッケル合金のコア部分が非晶質相である請求項137記載の二次電池。

【請求項141】 前記負極における金属酸化物層が少なくとも非晶質相からなることを特徴とする請求項139記載の二次電池。

【請求項142】 少なくとも、負極、電解質、正極から構成される、電解質にアルカリを使用する二次電池において、負極が、マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分と、該コア部分の表面に合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層とを有する粉末材料を主材として形成されており、

正極が、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタンから選択される一種以上の元素を0.5原子%～10原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルよりも導電性が高い化合物

もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタンから選択される一種以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料を主構成材としていることを特徴とする二次電池。

【請求項143】 前記負極における合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウムから選択される一種以上の遷移金属元素であることを特徴とする請求項142記載の二次電池。

【請求項144】 前記負極における金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項142記載の二次電池。

【請求項145】 前記マグネシウム-ニッケル合金のコア部分が非晶質相である請求項142記載の二次電池。

【請求項146】 前記負極における金属酸化物層が少なくとも非晶質相からなることを特徴とする請求項144記載の二次電池。

【請求項147】 マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分の表面に、該コア部分の合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成する工程を有する、水素吸蔵放出能を有する粉末材料の製造方法。

【請求項148】 マグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分の表面に、該コア部分の合金の酸化を防止し、原子状水素又は水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層を形成して粉末材料を調整する工程と、該粉末材料を主構成材として成形物を形成する工程を有する電池用電極構造体の製造方法。

【請求項149】 前記金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項1記載の粉末材料。

【請求項150】 前記コア部分が非晶質のマグネシウム-ニッケル合金からなる請求項1記載の粉末材料。

【請求項151】 前記金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項8記載の電池用電極構造体。

【請求項152】 前記コア部分が非晶質のマグネシウム-ニッケル合金からなる請求項8記載の電極構造体。

【請求項153】 前記金属酸化物層が、アルミニウム、珪素、から選択される一種以上金属元素の酸化物から成る金属酸化物で複合化された層である請求項1

8記載の二次電池。

【請求項154】 前記コア部分が非晶質のマグネシウム-ニッケル合金からなる請求項18記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質にアルカリを使用する二次電池の主材である活物質となる粉末材料、負極、正極、等の電極構造体、及び二次電池に関する。詳しくは、負極の主材に使用する水素を吸蔵する化合物粉、その水素を吸蔵する化合物粉末材料から形成された負極、正極の主材に使用する被覆処理を施した水酸化ニッケルからなる粉末材料、その水酸化ニッケルから形成された正極、上記負極及びまたは上記正極から成る二次電池、並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれるCO₂がガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。例えば火力発電所では化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが燃焼によりCO₂ガスを多量に排出するため新たな火力発電所は、新たに建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0003】また、CO_x、NO_x、ハイドロカーボンなどを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車には、必須の高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】以上このような状況下で、アルカリ溶液を電解質としたアルカリ二次電池で、高密度に水素を吸蔵する水素吸蔵合金をアルカリ二次電池の負極として利用し、高容量な二次電池いわゆるニッケル-水素化物電池（以下ニッケル-水素化物電池と呼称することにする）が実用化されてきている。

【0005】水素吸蔵合金負極用の水素吸蔵合金としては、Mm(Ni-Co-Mn-Al)に代表されるミッシュメタル系合金、Ti-Zr-Ni-V-Cr-Co-Mnに代表される遷移金属系合金、Mg₂NiやMgNiのマグネシウム-ニッケル合金が研究され、ミッシュメタル系合金と遷移金属系合金が電極材として実用化されてきている。

【0006】ミッシュメタル系合金と遷移金属系合金とも理論容量に比べて低く、更なる改良が望まれている。また、カドミウム負極を用いるニッケル-カドミウム電

池と比べて、過充電時に、酸化劣化し易い問題点を有していた。これに対して、特開昭61-64069号公報、特開昭61-101957号公報、では水素吸蔵合金粉を耐酸化性の金属で被覆する方法が提案されているが、ニッケル-カドミウム電池に比べて十分に過充電に強いといえる二次電池はまだ得られていない。

【0007】マグネシウム-ニッケル合金においては、第37回電池討論会(The 37th Battery Symposium in Japan)389ページ(1996年)にメカニカルグラインディング法で調製したMg₂Ni合金粉を用いた電極で、充放電サイクル1回目で750mAh/gという高放電容量が得られる発表がされているが、充放電サイクルとともに放電容量が低下して、安定に高放電容量を有するマグネシウム-ニッケル合金電極は得られていない。

【0008】ニッケル-水素化物電池ではニッケル-カドミウム電池などの他のアルカリ二次電池の正極と同様に、正極活物質として水酸化ニッケルを用いている。この水酸化ニッケルは導電性が低いために、正極形成時に水酸化ニッケルに加えて一酸化コバルトや水酸化コバルトを添加して導電性を高めることによって、正極活物質の利用効率を高めている。しかし、充放電サイクル初期の電池の正極活物質の利用効率は低いという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解質にアルカリを使用する二次電池、特にいわゆるニッケル-水素化物電池において、耐酸化性があり水素吸蔵量の多い化合物からなる粉末材料、電気化学反応での水素吸蔵量の多い負極としては好適な電極構造体、利用効率の高い正極として好適な電極構造体、及び、これらを用いた電気容量の大きい(ニッケル-水素化物)二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は、上述した粉末材料の電極構造体の製造方法を提供することをも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の最大の特徴は、水素を吸蔵する機能を有した水素吸蔵合金を主としたコア層、コア層の上に酸化に対する耐性を付与した金属酸化物(第二層)、耐酸化層の上に水素を活性化する金属元素の分散層(第三層)を設けた、三つの分離した機能を各層に設けた、水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料にあり、そして上記粉末材料を主材として形成した電極構造体及び該電極構造体を負極として用いた電解質にアルカリを使用する二次電池にある。次いで、本発明の別の大きな特徴は、遷移金属と酸素元素から成る、水酸化ニッケルより導電率の高い化合物で被覆した水酸化ニッケルからなる粉末材料にあり、その化合物で被覆された水酸化ニッケル粉から形成した電極構造体及び該電極構造体を正極として用い、電解質としてアルカリを使用

する二次電池にある。

【0011】また本発明によればマグネシウムとニッケルの合金を主成分とする水素を吸蔵する機能を有したコア部分と、該コア部分の表面に酸化に対する耐性を付与した金属酸化物層とを有する粉末材料、該粉末材料を主材として構成された電極構造体、及び該電極構造体を負極として用いた電解質にアルカリを用いた二次電池が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の第一は、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、水素吸蔵放出能を有した化合物からなる粉末材料である。本発明で、好ましくは上記酸化を防止し原子状水素が通過する機能を有した金属酸化物層が、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化物の層から構成される。また、好ましくは、上記水素を活性化するために分散された金属元素が、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素である。

【0013】本発明の第二は、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している。水素吸蔵放出能を有した化合物からなる粉末材料を主構成材として形成された電気化学的に水素を吸蔵放出する、電池用電極構造体である。かかる電極構造体は電気化学的に水素の吸蔵反応を利用した二次電池の負極に好適に用いられる。

【0014】さらに、本発明の第三は、少なくとも、負極、電解質、正極から構成される二次電池において、負極が、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が作為的に設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、水素吸蔵放出能を有した化合物からなる粉末材料を主構成材として形成されていることを特徴とする二次電池である。

【0015】本発明の第四は、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデ

ン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) からなる粉末材料である。

【0016】本発明の第五は、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子% 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルにより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸化元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、被覆された水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) からなる粉末材料を主構成材として構成されている電極構造体である。かかる電極構造体は、電解質にアルカリを使用する二次電池の正極として好適に用いられる。

【0017】本発明の第六は、少なくとも負極、正極、アルカリの電解質から構成される二次電池において、正極が、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素からなる水酸化ニッケルより導電性が高くアルカリに溶解しない化合物で、被覆された水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) からなる粉末材料を主構成材として形成されている二次電池であることを特徴とする。

【0018】尚、本発明（本明細書）においては、以下「水酸化ニッケル」とは水酸化第一ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を指す。

【0019】さらに、本発明の第七として、少なくとも、負極、正極、アルカリの電解質から構成される二次電池において、負極が、水素を吸蔵する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化を防止し、原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有した金属酸化物層が設けられ、さらにその金属酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した金属元素が分散されている、少なくとも三層以上の構造を有している、水素吸蔵放出能を有した化合物からなる粉末材料を主構成材と

10

20

30

40

50

して形成され、かつ正極、リチウム、カリウム、マンガ
ン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデ
ン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一
種類以上の元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有
する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種
類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより
導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデ
ン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択され
る一種類以上の遷移金属元素と酸素元素と水素元素から
なる水酸化ニッケルより導電性が高くアルカリに溶解し
ない化合物で、被覆された水酸化ニッケルからなる粉末
材料を主構成材として形成されている、二次電池が提供
される。

【0020】本発明の第八は、好ましくは電解質にアル
カリを使用する二次電池、特に好ましくは電気化学的な
水素の吸蔵反応を利用した二次電池の電極（負極）の主
構成材となる粉末材料の製造方法であって、水素を吸蔵
する合金をコアとして、そのコアの表面に、合金の酸化
を防止し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能
を有した金属酸化物層を設ける工程と、さらにその金属
酸化物層の表面に、水素を活性状態にする機能を有した
金属元素を分散させる工程を、少なくとも有している
か、マグネシウムとニッケルとの合金を主成分とする水
素吸蔵する機能を有するコア表面に、合金の酸化を防止
し原子状水素もしくは水素イオンが通過する機能を有し
た金属酸化物層を設ける工程を少なくとも有しているこ
とを特徴とする。

【0021】本発明の第九は、好ましくは電解質にアル
カリを使用する二次電池、特に好ましくは電気化学的な
水素の吸蔵放出反応を利用した二次電池に用いる電極構
造体（負極）の製造方法であって、上記水素を吸蔵する
化合物からなる粉末材料の製造工程に加えて、上記化合
物粉と集電体から電極構造体を成形する工程を有してい
ることを特徴とする。また、上記の負極の製造方法にお
いて、好ましくは、少なくとも上記化合物粉に形状の異
なる二種類以上の導電補助材を加えこれを集電体上に成
形することもできる。

【0022】本発明の第十は、好ましくは電解質にアル
カリを使用する二次電池電極（正極）の主構成材となる
粉末材料の製造方法であって、水酸化ニッケル粉を、リ
チウム、カリウム、マンガ、アルミニウム、亜鉛、マ
グネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、
チタン、から選択される一種類以上の元素を 0.5 原子
%以上 10 原子%以下含有する、コバルト元素とニッケ
ル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素から
なる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、
少なくともモリブデン、タングステン、バナジウム、
チタン、から選択される一種類以上の元素と酸素元
素からなる水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で、
被覆する工程を有することを特徴とする。

【0023】本発明の第十一は、好ましくは電解質にアル
カリを使用する二次電池の正極となる電極構造体の製
造方法であって、上記水酸化ニッケル粉の被覆処理工程
に加えて、上記被覆処理を施した水酸化ニッケルからな
る粉末材料と集電体から電極構造体を成形する工程を有
していることを特徴とする。

【0024】本発明の第一にかかる粉末材料は、好まし
くは電解質にアルカリを使用する二次電池の負極活物質
粉に適用されるもので、水素吸蔵合金粉をコア層にして
その表面を金属元素と酸素元素から成る金属酸化物層で
被覆し、最表面に金属を分散担持することによって、各
層に機能を分担させ、すなわち、最表面の金属分散層で
水素を吸着し、遷移金属の触媒作用で効率よく活性な原
子状水素を発生させ、水素吸蔵合金の酸化を防止する金
属酸化物層を通過した原子状水素もしくは水素イオン
を、コア層の水素吸蔵合金に貯蔵することが可能にある。

【0025】また、マグネシウム－ニッケル合金をコア
層として用いた粉末材料は、該マグネシウム－ニッケル
合金がメカニカルアロイイングやメカニカルグラインデ
ィングといった手法により好ましくは非晶質化がなされ、
室温下でも優れた電気化学的な水素吸蔵能が得られる
ようになっている。しかしながら、かかる粉末材料を
ニッケル－水素化合物電池の負極材料として用いた場合
に、充放電サイクルを繰り返すと、当該負極において、
アルカリ電解液と合金との反応により急激に水素吸蔵能
（充電電気量）が低下するといった問題が生じ得る。従
って、少なくともマグネシウム－ニッケル合金からなる
コア層を金属酸化物により被覆することで、当該粉末材
料をニッケル－水素化合物電池の負極材料として用いた場
合に、当該合金からなるコア層とアルカリ電解液との反
応によるコア層の劣化が抑制され、上述した急激な水素
吸蔵能の低下が防止され、高容量のアルカリ二次電池が
実現される。

【0026】さらに、上記金属酸化物層が、モリブデ
ン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジル
コニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種
類以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化
物の層から構成することによって、最表面層で発生した
原子状水素もしくは水素イオンを水素吸蔵合金のコア層
まで通過し易い層を形成することができる。更に上記金
属酸化物層をアルミニウム、ケイ素から選ばれる一種類
以上の酸化物で複合化することで、アルカリに対する耐
久性を増すことができる。また、最表面に分散する金属
として、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、
銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イ
リジウム、タングステン、チタン、マンガ、から選択
される一種類以上の遷移金属を選択することによって、
水素を吸着し易くかつ活性な原子状水素を生成し易くす
ることができる。

【0027】上記水素吸蔵能を有する化合物からなる粉末材料（化合物粉）を主材の負極物質として電極（負極）を形成し、アルカリ二次電池の負極に採用することによって、充電反応で貯蔵する水素量が多くなり、充電効率、充電容量、放電容量が増大する。また、過充電の際に発生する酸素ガスによる性能劣化の少ない、負極を備えた本発明の第三にかかるアルカリ二次電池を得ることが可能になる。また、上述した粉末材料（負極活物質）の他に鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、などから選択される少なくとも形状の異なる二種類の粉末の導電補助材を添加して電極構造体を形成することによって、そのインピーダンスを低下することができるので、アルカリ二次電池に本電極を負極として採用することによって、充放電効率の高く、サイクル寿命の長い二次電池を得ることができる。異なる二種類の鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、などの導電補助材を添加することによって、負極活物質と導電補助材のパッキング密度を上げることができるために負極のインピーダンスを低減することができるのである。

【0028】さらに、本発明の第四は、好ましくはアルカリ二次電池の正極活物質に用いることのできる、水酸化ニッケルより導電率の高い少なくとも遷移金属元素と酸素元素から成る化合物層で被覆された水酸化ニッケルからなる粉末材料である。また、上記少なくとも遷移金属元素と酸素元素から成る化合物層で被覆した水酸化ニッケル粉（粉末材料）と集電体から形成された電極構造体（本発明の第5にかかる電極構造体）では、水酸化ニッケルより導電率の高い被覆層で活物質（正極活物質）の水酸化ニッケル粉が覆われているので、これを二次電池の正極として用いた場合、被覆層のない水酸化ニッケルから形成された正極に比べて、水酸化ニッケル粉間の電子導電性が向上するためにインピーダンスを低減することが可能になる。また、上記正極をアルカリ二次電池に採用することによって、充放電反応における正極活物質の利用効率の高い、充電容量及び放電容量の大きい、アルカリ二次電池（本発明の第6にかかる電極構造体）を得ることが可能になる。

【0029】更に、上記水酸化ニッケル粉に加えて少なくとも1～30重量%の水酸化第二ニッケル第一ニッケル（ $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ ）を含有せしめて電極構造体（正極）とすることが好ましい。こうして未使用の二次電池の正極が、主構成材の上記水酸化ニッケルに加えて、少なくとも1重量%～30重量%の水酸化第二ニッケル第一ニッケルから構成されていることになり、水酸化第二ニッケル第一ニッケル $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ の密度が水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の密度より低いために、過充電時や高率充電時に低密度の γ 型オキシ水酸化ニッケル、 $\gamma\text{-NiOOH}$ が生成しても電極膨張がなく、寿命劣化が抑制される。また、 $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

は、ニッケルの酸化値が高く、放電時には容量増に寄与する。

【0030】加えて、前記本発明の第一の粉末材料を用いた電極構造体を負極として、第四の粉末材料を用いた電極構造体を正極として採用することによって、高容量で、充放電効率の高い、過充電に強い、サイクル寿命の長い、アルカリ二次電池特に好ましくはニッケル-水素化合物二次電池を得ることができる。

【0031】さらに、本発明では上述した水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料（化合物粉）を、水素吸蔵合金粉の表面に遷移金属酸化物から成る層を形成して調製する。さらに遷移金属を最表面に分散担持せしめる。上記遷移金属酸化物層は、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水素を吸蔵する合金粉を浸漬することにより容易に形成できる。その際、アルミナゾル溶液、シリカゾル溶液を添加することによってアルミ酸化物、ケイ素酸化物を複合化でき、アルカリに対する耐性を増すことができる。上記さらにポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の水酸化物もしくは塩を添加することによって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素から選択される一種類以上の金属元素を含有した、遷移金属酸化物層を容易に形成することができる。上記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素の添加により、遷移金属酸化物の導電性を改善することができる。さらに、上記遷移金属の最表面への分散担持は、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種類以上の遷移金属元素の塩を付着させた後、遷移金属元素の塩を直接還元するか、遷移金属元素の塩にアルカリを反応させて一旦遷移金属の水酸化物などを沈着させた後還元処理を施すことによって、容易に成すことができる。上記遷移金属の水酸化物を経由することによって、金属に還元する還元温度を下げることも可能になる。

【0032】また、本発明では、前記水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料のコア層に用いる水素吸蔵合金粉の一例であるマグネシウム-ニッケル合金粉を、マグネシウム粉をニッケル塩の溶液に浸漬し、イオン化傾向の差を利用した化学反応で、簡便に調製することができる。さらに、マグネシウム-ニッケル合金粉のマグネシウム元素の一部を、同様にイオン化傾向の差を利用した化学反応で、マグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブ

デン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金から選択される一種類以上の元素で置換し、微量元素を容易に合金内に導入することができる。上記微量元素を 20 原子%以下の量導入することにより、電気化学的に水素をより安定に吸蔵放出する化合物粉を得ることができる。

【0033】さらに、本発明では前記方法で調製した水素吸蔵合金をコアとする化合物粉に炭素材（好ましくは、非晶質カーボンや黒鉛など）、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種類以上の材料から成る、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、から選択される少なくとも形状の異なる二種類以上の粉末の導電補助材を混合し、さらに必要に応じて有機高分子などの結着剤や溶媒を加えたものを、集電体上に、塗布やプレスあるいは焼結の手法を用いて、よりインピーダンスの低減された電極における活物質層（負極活物質層）を有する電極構造体を形成することができる。

【0034】上記水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料の調製及び電極構造体の形成において、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスから選択される一種類以上のガスもしくは水素プラズマから成る雰囲気または減圧下で熱処理する工程を加えることによって、特性を安定して発揮できる水素吸蔵化合物粉及びそれから成る電極構造体を形成することが可能になる。

【0035】また、本発明では、好ましくはアルカリ二次電池の正極活物質として使用できる上述した水酸化ニッケルより導電性が高い化合物で被覆された水酸化ニッケル（粉末材料）をコバルト塩もしくはニッケル塩またはコバルト塩とニッケル塩に、水酸化アルカリもしくはアルカリ金属の塩を反応させて、水酸化ニッケル粉表面に上述した水酸化ニッケルの被覆層を容易に形成することで調製することができる。また、本発明では、上記水酸化ニッケルの被覆層を、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種類以上の金属元素のポリ金属酸塩溶液、過酸化ポリ金属酸溶液、金属酸溶液、から選択される一種類以上の溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬した後、乾燥熱処理して、容易に形成することができる。上記水酸化ニッケルの被覆層の形成時には、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素の一種類以上塩を添加し、添加元素を 0.5 原子%以上 10 原子%以下含有する被覆層を容易に形成することができる。上記添加元素は、10 原子%以下の量では、導電性を高める効果がある。

【0036】また、本発明では、前記被覆処理を施した水酸化ニッケル粉に、必要に応じて、有機高分子の結着剤、溶剤、導電補助剤を適宜加えて混合し、多孔性集電体に充填あるいは集電体に塗布することによって、好ま

しくは電池の正極として適用される電極構造体を得ることができる。

【0037】更に、前記被覆処理したニッケル粉から電極構造体（二次電池の正極）を形成する際に少なくとも 1~30 重量%の水酸化第二ニッケル第一ニッケルを混合せしめることが好ましい。

【0038】さらに、本発明における前述した粉末材料、電極構造体を用いたアルカリ二次電池は具体的には、本発明の第一にかかる粉末材料を用いた負極と本発明の第四にかかる粉末材料を用いた正極を使用して、負極と正極の間にセパレータを挟み、電池ハウジング（電槽）に収納し、負極及び正極から取り出したリードを電池の出入力端子に接続し、電解液を注入しセパレータに電解液を保持し、電池ハウジングに蓋をかぶせて密閉化することによって作製することができる。こうして高容量で、過充電に強くサイクル寿命も長い、アルカリ二次電池を作製することができる。

【0039】尚、本発明では、“活物質”とは、電池における充電及び放電の電気化学的可逆反応（のくり返し）に関与する物質である。更に上記化合物であって、且つ自身で上記反応に関与し、他の上記反応に関与する物質を保持する物質をも包含する。

【0040】以下、本発明の好ましい具体的な実施の形態を、図 1、図 2、図 3、図 4、図 5 を参照して説明する。

【0041】図 1 は、好ましくは負極活物質として負極に使用する水素を吸蔵からなる粉末材料（化合物粉）の構造の一例を模式的に示す断面図である。同図において、水素を吸蔵する化合物 104 は、水素吸蔵合金からなるコア層 101、遷移金属と酸素元素から成る遷移金属酸化物層 102、表面に分散担持された遷移金属 103 の大きく分けて機能の分離された 3 層から構成されている。水素吸蔵化合物 104 を負極活物質として使用し、水酸化ニッケルを正極活物質として構成される正極と水酸化アルカリの水溶液から成る電解液を用いて二次電池を作製した場合、充電時に負極で発生する水素を最表面の分散担持された遷移金属 103 が吸着して効率よく活性な原子状水素を生成し、この活性な原子状水素は遷移金属酸化物層 102 を通過して、コア層の水素吸蔵合金（コア層）101 に到達して原子間に貯蔵される。すなわち、分散担持された遷移金属 103 の触媒作用によって、効率よくコア層の水素吸蔵合金に吸蔵されやすい活性な水素を発生し易く成るので、吸蔵される水素量も増すことに成る。また、上記充電時に過充電がなされた場合、正極で過剰な酸素ガスが発生し負極に到達する。この時、負極の水素吸蔵合金 101 が遷移金属酸化物層 102 で被覆されていなかったら、水素吸蔵合金 101 は酸化され、水素吸蔵能が低下し、二次電池の充電容量が低下することになる。すなわち、上記遷移金属酸化物層 102 の役割は、コア層の水素吸蔵合金 101 の

酸化を抑制する機能を有している。また、遷移金属酸化物層 102 も層間に少量の水素を貯蔵する機能も有している。更に上記遷移金属酸化物層はアルミニウム酸化物やケイ素酸化物と複合化することで水酸化アルカリに対する耐性を高められる。104 の水素吸蔵化合物粉はコアとする水素吸蔵合金粉 101 を遷移金属酸化物層 102 で被覆し、次いで遷移金属元素をその表面に担持することによって形成される。

【0042】図 2 は、本発明に係る電極構造体の一例、すなわち、集電体の両面に活性物質層を形成した場合の電極構造体（負極）の一例の模式断面構成図である。図 2 の電極構造体（負極）109 は、集電体 105 上に前記図 1 に示した水素吸蔵化合物粉 104 から成る活物質層 108 を形成して成る。電極構造体 109 は、集電体 105 上に、水素吸蔵化合物粉 104 と、フレーク状と球状などの異なる二種以上の形状の導電補助材 106 および 107 を混合し、乾式プレスにて活物質層 108 を形成するか、上記水素吸蔵化合物粉と導電補助材の混合物に結着剤（図 2 においては不図示）と溶剤を添加しペーストを調製し塗布によって活物質層 108 を形成するか、さらに焼結処理を施して、作製することができる。このようにして作製される電極構造体 109 は、例えば水酸化ニッケルを正極活物質として構成される正極と水酸化アルカリの水溶液から成る電解液を用いて二次電池の負極として使用でき、前述した水素化合物粉 104 の作用から、充電容量が大きく、過充電に強い負極として機能することに成る。

【0043】図 3 は、電池の正極活物質となり得る粉末材料の構造の一例と模式的に示す断面図である。図 3 において、粉末材料（正極活物質粉）203 は、水酸化ニッケル粉（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）201、少なくともニッケル元素以外の遷移金属元素と酸素元素から成る水酸化ニッケルよりも高導電率の被覆層 202 から成る。

【0044】図 4 は、図 3 に示す粉末材料を用いた電極構造体（正極）の一例を模式的に示す断面図である。電極構造体 205 は、上記遷移金属元素と酸素元素から成る水酸化ニッケルよりも高導電率の被覆層 202 で覆われた水酸化ニッケル粉 201 から成る粉末材料（正極活物質粉）203 を、多孔性集電体 204 の孔部 206 に充填して形成されたものである。電極構造体（正極）205 は、必要に応じて粉末材料（正極活物質粉）203 に、導電補助材、結着剤、溶剤を添加し混合し、ペーストを調製し、このペーストを多孔性集電体に充填することで作製することができる。また、プレスによって適宜正極の厚みを調整することができる。上記電極構造体

（正極）205 中の粉末材料（正極活物質）203 は、導電率の高い被覆層 202 が水酸化ニッケル粉 201 に表面に設けられ形成されていることで、充填された正極活物質粉体間の電子伝導性が向上し、電極構造体（正極）のインピーダンスを低減でき、正極活物質の充放電

反応の利用効率が高まり、すなわち充放電容量が増すことになる。

【0045】図 5 は、本発明の二次電池の概略構造の一例を示す断面図である。図 5 の二次電池は、充電反応で水素を吸蔵する負極 301 と、水酸化ニッケルを主成分とする正極活物質から構成される正極 302、セパレータ及び水酸化アルカリの電解質 303 が、電池ハウジング（電槽）304 に納められ、出入口端子である、負極端子 305 に負極 301 が接続され、正極端子 306 に正極 302 が接続されて構成されている。なお、電解質に固体電解質が採用されている場合には、セパレーターが設けられていない場合もある。図 5 の本発明の二次電池では、負極 301 と正極 302 の両方に、もしくは負極 301 が正極 302 のいずれか一方に、本発明の負極、正極が使用される。これによって、過充電に強く、高容量の二次電池を作製することが可能になる。

【0046】（水素吸蔵合金表面への遷移金属元素の分散）本発明の水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料（例えば図 1 に示すような材料）の粉の最表面には、別途、仕事関数が 4.5 eV 前後の、最短原子間距離が 0.248~0.255 ナノメートルと 0.27~0.28 ナノメートルの範囲の、遷移金属元素である、ニッケル、クロム、モリブデン、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種以上金属元素が分散させてある。これらの遷移金属元素は、水素を吸着し、 D_2 （重水素）- H_2 （水素）交換反応を示し、水素吸蔵合金のコアに吸蔵され易い活性な水素原子を生成する。この遷移金属が分散する層の厚みは活性化された原子状水素がコア層に拡散しやすいように、1 ナノメートル以上 300 ナノメートル以下が好ましく、5 ナノメートル以上 10 ナノメートル以下がより好ましい。

【0047】層の厚みは透過電子顕微鏡、スキャニングオーグジュ分光装置などで計測可能である。

【0048】後述の金属酸化物層による被覆処理を行なった水素吸蔵化合物（合金）表面への遷移金属元素の分散のより具体的な方法としては、水素吸蔵合金粉に遷移金属の塩を付着させ、その後、遷移金属の塩が付着した水素吸蔵合金粉を還元して、上記遷移金属元素が分散した水素吸蔵合金粉を調製する。

【0049】また、具体的な別の方法としては、金属酸化物層被覆の水素吸蔵合金粉を遷移金属の塩の溶液に浸漬した後、沈殿剤を反応させて、水素吸蔵合金粉表面に遷移金属化合物を沈着させ、遷移金属化合物の付着した水素吸蔵合金粉を還元して、上記遷移金属元素が分散した水素吸蔵合金粉を調製する。

【0050】上記遷移金属の塩としては、ハロゲン化合物、硝酸塩、炭酸塩、有機酸 t の塩、硫酸塩、から選択される一種以上塩が挙げられる。

【0051】上記沈殿剤としては、アルカリである、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニウム塩、アミン、などの化合物が用いられ、具体的に好ましい化合物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、尿素、から選択される一種以上化合物が挙げられる。

【0052】上記還元反応は、還元ガス雰囲気中で行われ、還元ガスとしては、水素、一酸化炭素、ヨウ化水素、硫化水素、亜硫酸、などから選択される一種以上10のガス状物質が挙げられる。還元温度は、500℃以下が好ましく、350℃以下がより好ましい。また、ニッケル金属元素の分散に関しては、水素を吸蔵する化合物粉と蟻酸ニッケルに水を加え、混合の後乾燥し、水素気流中か真空下で250℃程度の温度をかけて蟻酸ニッケルを分解させて金属ニッケルを表面層に分散した化合物粉を得ることができる。

【0053】（水素吸蔵合金粉の金属酸化物層での被覆）上述した水素吸蔵（合金）粉では、水素を吸蔵するコア層の外側に、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から20選択される少なくとも一種以上の遷移金属元素と酸素元素から成る金属酸化物の層が形成されている。この金属酸化物層は、活性な原子状水素もしくは水素イオンが拡散し易く、水素を吸蔵するコア層の酸化を抑制する機能を有している。上記遷移金属の酸化物のうち、チタン酸化物とジルコニウム酸化物はアルカリに対する耐久性が高く、より好ましい材料である。さらに上述したように遷移金属の酸化物のアルカリに対する耐性を高めるため、アルミニウム、ケイ素から選択される一種以上30の酸化物で複合化することが好ましい。また、上記アルミニウム、ケイ素の酸化物は、水素イオンもしくは原子状水素を透過を容易にするために非晶質であることが好ましい。

【0054】また、上述した水素吸蔵合金粉は、水素を吸蔵するコア層の外側に、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、イリジウム、から選択される少なくとも一種以上の遷移金属元素と酸素元素から成る遷移金属酸化物の層が形成され、かつ該遷移金属酸化物層の外側に、ニッケル、クロム、40モリブデン、コバルト、銅、パラジウム、白金、鉄、ルテニウム、ロジウムイリジウム、タングステン、チタン、マンガン、から選択される一種以上の遷移金属元素金属元素が分散されているものでもある。

【0055】上記遷移金属酸化物層は、原子状水素が拡散して水素を吸蔵するコア層に到達し易いように、10ナノメートル以上1ミクロン以下であることが好ましく、20ナノメートル以上0.5ミクロン以下であることがより好ましい。また、上記遷移金属酸化物層は、完全に水素を吸蔵するコア層を完全に被覆している必要は50

なく、上記コア層は上記遷移金属酸化物層に表面積の50%以上覆われていることが好ましく、80%以上覆われていることがより好ましい。また、上記遷移金属酸化物としては、ニッケル水素化物-水素化物電池の負極に本発明の水素吸蔵合金を用いる場合、充電にて発生する水素を水素吸蔵合金であるコア層に拡散し易くするために、多孔質で、水を吸着もしくは包含したもの、または水を吸着もしくは包含し易いものが好ましい。さらに、水素吸蔵合金が水素を吸蔵放出する時の膨脹収縮の応力破壊に対する耐久性を高めるために、上記遷移金属酸化物の構造が、非晶質もしくは水分を包含したゲルであることが、好ましい。

【0056】上記遷移金属酸化物層の調製方法の例としては、電子ビーム蒸着、スパッタリング、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）、レーザーアシストCVD、などの真空蒸着法やCVD法やスプレー法を用いてコアの水素吸蔵合金粉に遷移金属酸化物をコーティングすることができるが、以下に述べるゾルーゲル法、あるいはイオン交換や化学反応を用いた調製方法や陽極酸化、電気化学的堆積反応による調製方法が上記遷移金属酸化物層を調製するのにより好ましい手法である。

【0057】また、マグネシウム-ニッケル合金をコア層として用いる場合、室温下での充放電特性は非晶質化されたマグネシウム-ニッケル合金の方が結晶化されたものより優れているので、遷移金属酸化物層の形成は、上記マグネシウム-ニッケル合金の結晶化されない温度、すなわち400℃以下、より好ましくは300℃以下の低温で行うのがよい。マグネシウム-ニッケル合金に対する上記金属酸化物の形成方法としては、プラズマ酸化、プラズマCVD、レーザーCVD、陽極酸化、電気化学的析出方法が、好ましい方法として採用できる。上記方法の中で、陽極酸化による酸化物層形成は、先ずマグネシウム-ニッケル合金から構成されるコア表面を、陽極酸化可能な金属材料の層を蒸着法やメッキなどの方法にて形成した後、電解液に浸し、対極を陰極、マグネシウム-ニッケル合金から構成される電極を陰極として、通電し、上記金属の酸化被膜を形成するものである。上記陽極酸化によって形成される酸化物層は、高温での熱処理を施さない限り、非晶質であり、特に充放電でのサイクル劣化を抑制するのに効果が大きい。

【0058】遷移金属元素にタングステンを選んだ場合の、タングステン酸化物で水素吸蔵合金粉を被覆する方法を各種説明する。

【0059】（a）パラタングステン酸アンモニウムなどのポリタングステン酸のアンモニウム塩 $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に水素吸蔵合金粉を浸漬された後に、水素ガス気流中400~600℃で熱処理を施すことによって、水素吸蔵合金粉表面にタングステン酸化物層を形成することができる。上記アンモニウム塩

溶液中に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、希土類金属塩を添加することによって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属塩を添加することによって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素を容易に含有する遷移金属酸化物を得ることもできる。

【0060】(b) タングステン酸ナトリウム Na_2WO_4 などのアルカリ金属塩の水溶液を強酸性のカチオンイオン交換樹脂カラムを通して水溶液中のナトリウムイオンを水素イオンに交換することによって、タングステン酸水溶液を得る。得られたタングステン酸水溶液中に、水素吸蔵合金粉を分散させ、放置した後、ゲル化したタングステン酸の付着した水素吸蔵合金粉を分離し乾燥熱処理することによって、水素吸蔵合金粉表面にタングステン酸化物であるタングステングル層を形成することができる。

【0061】(c) 金属タングステン粉あるいは炭化タングステン粉あるいは窒化タングステンに過酸化水素水を加えて反応させ、反応後過剰の過酸化水素を白金触媒で分解して、過酸化ポリタングステン酸 $(2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 溶液を調製する。調製した過酸化ポリタングステン酸溶液に水素吸蔵合金粉を分散し放置した後、過酸化ポリタングステン酸の付着した水素吸蔵合金粉を分離し乾燥熱処理することによって、過酸化ポリタングステン酸層で覆われた水素吸蔵合金粉を得ることができる。

【0062】タングステン以外の、モリブデン、バナジウム、ニオブ、チタンの酸化物層で被覆された水素吸蔵合金粉の調製も上記方法を採用することができる。

【0063】上記(a)のパラタングステン酸アンモニウムの代わりに、モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、メタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 、ニオブ酸アンモニウム NH_4NbO_3 、も使用できる。

【0064】上記(b)のタングステン酸ナトリウム Na_2WO_4 の代わりに、タングステン酸リチウム Li_2WO_4 、タングステン酸カリウム K_2WO_4 、モリブデン酸ナトリウム Na_2MoO_4 、モリブデン酸リチウム Li_2MoO_4 、モリブデン酸カリウム K_2MoO_4 、メタバナジン酸ナトリウム NaVO_3 、バナジン酸リチウム LiVO_3 、メタバナジン酸カリウム KVO_3 、ニオブ酸ナトリウム NaNbO_3 、ニオブ酸リチウム LiNbO_3 、ニオブ酸カリウム KNbO_3 も使用できる。

【0065】上記(c)のタングステンWや炭化タングステンWCや窒化タングステンWN、 W_2N の代わりに、モリブデンMo、炭化モリブデンMoC、 Mo_2C 、窒化モリブデンMoN、 Mo_2N 、バナジウムV、炭化バナジウムVC、窒化バナジウムVN、ニオブNb、炭化ニオブNbC、窒化ニオブNbN、チタンTi、炭化チタンTiC、窒化チタンTiNも使用でき

る。

【0066】また、バナジウムの酸化物層での水素吸蔵合金粉の被覆方法としては、他に、五酸化バナジウム V_2O_5 結晶を高温で溶融したものを急冷して非晶質の酸化バナジウムを形成し、これを水に溶かして調製したゾル溶液か、五酸化バナジウムの溶融体を水に流し込んで調製したゾル溶液に、水素吸蔵合金粉を分散し放置後、分離し乾燥熱処理することによって、バナジウムの酸化物であるバナジン酸ゲル層で覆われた水素吸蔵合金粉を得ることができる。この手法はニオブにも適用でき、その際には五酸化ニオブ Nb_2O_5 を使用する。

【0067】また、遷移金属とアルコールとの化合物であるアルコキサイドの加水分解によるいわゆるゾルゲル法にて調製したゾル溶液中に、水素吸蔵合金粉を分散し放置後、分離し乾燥することによっても上記金属酸化物層で覆われた水素吸蔵合金粉を得ることができる。金属酸化物層を得る反応として、アルコキサイドを原料とするの他にはアセチルアセトナートを原料に加水分解反応を用いることも可能である。

【0068】さらに、アルコキサイド溶液に、水素吸蔵合金粉を分散し放置後、分離し乾燥した後、酸素プラズマに接触させ処理することによって、上記遷移金属酸化物層で被覆された水素吸蔵合金粉を得ることができる。

【0069】アルコキサイドの例としては、ペンタエトキシタングステン $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、ペンタイソプロポキシタングステン $\text{W}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_5$ 、ペンタエトキシモリブデン $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、トリメトキシバナジル $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ 、トリエトキシバナジル $\text{VO}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 、トリイソブトキシバナジル $\text{VO}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、トリーセーブトキシバナジル $\text{VO}(\text{O}-\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、トリーtertブトキシバナジル $\text{VO}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、ペンタメトキシニオブ $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ 、ペンタエトキシニオブ $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、ペンタイソプロポキシニオブ $\text{Nb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_5$ 、ペンタプロポキシニオブ $\text{Nb}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_5$ 、ペンタイソブトキシニオブ $\text{Nb}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_5$ 、ペンタブトキシニオブ $\text{Nb}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_5$ 、ペンターセーブトキシニオブ $\text{Nb}(\text{O}-\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9)_5$ 、テトラメトキシチタン $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシチタン $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトラプロキシチタン $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 、テトライソブトキシチタン $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、テトラセーブトキシチタン $\text{Ti}(\text{O}-\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、テトラtertブトキシチタン $\text{Ti}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、テトラメトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 、テトライソブトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、テトラセーブトキシジルコニウム $\text{Zr}(\text{O}-\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、

、 H_2 ）、テトラ- t -ブトキシジルコニウム $Zr(i-O-t-C_4H_9)_4$ 、

【0070】上記遷移金属塩の溶液中に、水素吸蔵合金粉を浸漬した後、アルカリを添加反応させ、遷移金属の水酸化物として沈殿させ、遷移金属の水酸化物の沈殿付着した水素吸蔵合金を分離し、乾燥熱処理することによって、遷移金属酸化物被覆の水素吸蔵合金粉を得ることができる。

【0071】アルミニウムやケイ素の酸化物を上記遷移金属酸化物層に複合化させる方法としては、ゾルーゲル法、CVD法、陽極酸化法などが使用できる。

【0072】（水素吸蔵合金粉（コア材料）の調製方法）本発明の水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料のコア部に使用する水素吸蔵合金粉としては、 $MmNi_5$ 系水素吸蔵合金（ Mm ：ミッシュメタル）の Ni の一部を Mn 、 Al 、 Co で置換して多成分化したもの、 Zr 、 Ti 、 V 、 Ni 、 Mn 、 Co 、 Fe などの多成分合金の遷移金属系水素吸蔵合金、マグネシウム-ニッケル合金など挙げられる。

【0073】上記水素吸蔵合金の製造方法としては、高周波溶融、アーク溶融、ガスアトマイズ法、スパッタリング、メカニカルアロイング、溶融塩電解、などの方法が採用できる。

【0074】（マグネシウム-ニッケル水素吸蔵合金の調製）本発明では、水素を吸蔵する合金の一つとして、好ましくはマグネシウム-ニッケル合金を用いることができる。かかる合金の調製方法としては前記メカニカルアロイング、メカニカルグラインディング、ガスアトマイズ法、高周波溶融、アーク溶融、スパッタリング、溶融塩電界などの方法以外にも以下の具体的方法も挙げられる。

【0075】マグネシウム粉を、ニッケルの塩を溶媒に溶かした溶液に浸漬することで、イオン化傾向の大きいマグネシウム元素をイオン化傾向の小さいニッケル元素で置換することができ、さらに熱処理することによって水素を吸蔵するマグネシウム-ニッケル合金を調製する。

【0076】上記ニッケルの塩を溶かす溶媒としては、マグネシウムが水と反応するので、エチルアルコールなどのアルコールがより適している。

【0077】他のマグネシウム-ニッケル合金の調製方法としては、マグネシウム粉に水酸化ニッケルを付着させた後に、水酸化ニッケルを還元するとともにマグネシウム-ニッケル合金を調製することができる。

【0078】さらに、別の調製方法としては、マグネシウム粉と蟻酸ニッケルを混合した後、水素気流中か真空中で、 $250^\circ C$ 程度で蟻酸ニッケルを分解し、さらに $400^\circ C$ 程度の高温で熱処理を施すことによって、マグネシウム-ニッケル合金を調製することができる。

【0079】上記手法で調製したマグネシウム-ニッケル

ル合金は好ましくは表面のニッケル比率が中心部より高くなっているのが特徴である。

【0080】また、得られたマグネシウム-ニッケル合金は、さらにマグネシウム元素の一部をマグネシウムよりイオン化傾向の小さい元素である、チタン、ベリリウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、モリブデン、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、銀、パラジウム、白金で、置換することができる。置換方法は、上記イオン化傾向のマグネシウムより小さい元素の塩の溶液に、マグネシウム-ニッケル合金粉を浸漬することで可能になる。もちろん、前記ニッケル塩の溶液に上記置換元素の塩を添加して、マグネシウム粉を浸漬反応させることによって、マグネシウム元素の一部を上記元素で置換したマグネシウム-ニッケル合金粉を得ることができる。

【0081】上記マグネシウム-ニッケル合金では、大きな水素吸蔵能を得るために、ニッケルに対するマグネシウムの元素比率が $0.8 \sim 2.2$ の範囲であることが好ましい。

【0082】上記マグネシウム-ニッケル合金の調製のための熱処理温度が $100 \sim 600^\circ C$ の範囲であることが好ましい。また、上記熱処理工程は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスから選択される一種類以上のガスから成る雰囲気若しくは減圧下で行われるのが好ましい。さらに、表面を活性にするためには、適宜水素プラズマ処理を施すのが好ましい。

【0083】また、マグネシウム-ニッケル合金粉の粒径を調製するために、粉碎工程を通す場合には、不活性ガスもしくは水素ガスを含む雰囲気下で粉碎するのが好ましい。さらにマグネシウム-ニッケル合金は、遠心力をかけた混合粉碎（メカニカルグランドリング）などで非晶質化されたものが、低温での水素吸蔵能が高く好ましい。

【0084】（電極構造体／負極の作製）前記水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料を用いた例えば図2に示す構造の電極構造体の作製は、該粉末材料に導電補助材を加えて、集電体上に焼結させて作製する方法、あるいは結着剤を用いて集電体上に結着させて作製する方法、の大きくわけて二通りが挙げられる。

【0085】上記集電体としては、発泡ウレタンなどの三次元網目構造を持ったシート状の高分子樹脂表面をメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆し焼成によって樹脂を分解除去して得られる発泡金属、炭素繊維のフェルトにメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆して得られる発泡金属、ニッケルなどの金属繊維を不織布状にしたもの、ニッケル微粉末を焼結したもの、ニッケルあるいはニッケルメッキした穿孔薄銅板などのパンチングメタルやエキスパンドメタル、ニッケル箔、ニッケルメッキした金属箔などが用いられる。

【0086】上記結着剤としては、ポリビニルアルコー

ル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類などが、挙げられる。

【0087】かかる電極構造体に関して、特に負極としてのインピーダンスを下げるために、負極活物質層のパッキング密度を上げ集電能を上げて負極のインピーダンスを下げるために、上記導電補助材の形状としては、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状、などから選択される少なくとも形状の異なる二種類以上の粉末を本発明では使用する。

【0088】上記導電補助材の材質としては、非晶質カーボンや黒鉛などの炭素材、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズから選択される一種類以上の材料を使用することができる。

【0089】（水酸化ニッケル粉の表面被覆）図3で示したような粉末材料では水酸化ニッケル（Ni(OH)₂）粉の表面が、好ましくは水酸化ニッケルより導電性が高い、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素を0.5原子%以上10原子%以下含有する、コバルト元素とニッケル元素から選択される一種類以上の元素と酸素元素からなる、水酸化ニッケルより導電性が高い化合物もしくは、少なくとも、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素と酸素元素と水素元素からなる化合物で被覆されている。上記モリブデン、タングステン、バナジウムから選択される一種類以上の元素と酸素と水素元素からなる化合物はアルカリとの耐性を高めるために、アルミニウム元素、ケイ素元素を加えて複合化するのが好ましい。

【0090】具体的な被覆方法としては以下の種類が挙げられる。

【0091】コバルトと酸素元素とリチウムから成る化合物で被覆する場合は、

(d) 正極の主成分の水酸化ニッケル粉の表面の被覆処理工程が、コバルト塩の溶液に、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素の一種類以上塩を添加した溶液に、水酸化ニッケル粉を分散させた後水酸化リチウムや水酸化カリウムなどのアルカリを反応させ、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素を含有した水酸化コバルト化合物で被覆した水酸化ニッケル粉を調整できる。反応させる上記コバルトの塩としては、硝酸コバルト、塩化コバルト、塩化アンモニウムコバルト、から選択される一種類以上の塩が挙げられる。

【0092】コバルトの塩をニッケルの塩に替えると、上記添加元素を含有した水酸化ニッケルで被覆された水酸化ニッケル粉が得られることになる。

【0093】(e) 水酸化コバルトをアンモニア水に溶解させた飽和溶液に、水酸化ニッケル粉を浸漬し、水酸化リチウムを添加した後煮沸して、コバルトと酸素と水素とリチウム元素から成るヒドロオクソコバルト（I I）酸リチウムで被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができる。

10 【0094】水酸化リチウムの代わりに水酸化カリウムを用いれば、カリウムのヒドロオクソコバルト（I I）酸塩で被覆された水酸化ニッケル粉が得られる。また、水酸化リチウムなどのアルカリを添加する前に、上記

(d) 同様に、リチウム、カリウム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される元素の一種類以上塩を添加すれば、これらの添加元素を含有したヒドロオクソコバルト（I I）酸塩で被覆された水酸化ニッケル粉が得られる。

20 【0095】(f) 水酸化ニッケル粉に硝酸コバルトと、酢酸リチウムやクエン酸リチウムなどの100℃程度の比較的低温で分解し易いアルカリ金属との有機酸塩を混合した後、硝酸コバルトと、有機酸塩が分解する温度まで加熱して、コバルトと酸素とアルカリ金属元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができる。

【0096】また、硝酸コバルトの代わりに硝酸ニッケルを使用した場合には、ニッケルと酸素とアルカリ金属元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができる。

30 【0097】水酸化ニッケル粉の表面をモリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、から選択される一種類以上の元素と酸素元素と水素元素からなる化合物で被覆する方法としては、以下のような方法が挙げられる。いかに挙げる例(g)と(h)はタングステンと酸素と水素元素から成る化合物で被覆した水酸化ニッケルを調製する方法である。

【0098】(g) タングステン酸ナトリウムNa₂WO₄などのアルカリ金属塩の水溶液を強酸性のカチオンイオン交換樹脂カラムを通して水溶液中のナトリウムイオンを水素イオンに交換することによって、タングステン酸水溶液を得る。得られたタングステン酸水溶液中に、水酸化ニッケル粉を分散させ、放置した後、ゲル化したタングステン酸の付着した水素吸蔵合金粉を分離し乾燥熱処理することによって、タングステン酸化合物であるタングステン酸ゲル層で被覆した水酸化ニッケル粉を得ることができる。

50 【0099】(h) 金属タングステン粉もしくは炭化タングステン粉に過酸化水素水を加えて反応させ、反応後過剰の過酸化水素を白金触媒で分解して、過酸化ポリタ

ングステン酸 ($2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 溶液を調製する。調製した過酸化ポリタングステン酸溶液に、水酸化ニッケル粉を分散し放置した後、過酸化ポリタングステン酸の付着した水酸化ニッケル粉を分離し乾燥熱処理することによって、過酸化ポリタングステン酸層で覆われた水酸化ニッケル粉を得ることができる。

【0100】上記(g)と(h)の例のタングステン以外の、モリブデン、バナジウム、ニオブ、チタンの酸化物層で被覆された水素吸蔵合金粉の調製も上記手法を採用することができる。

【0101】なお、上記(g)のタングステン酸ナトリウム Na_2WO_4 の代わりに、タングステン酸リチウム Li_2WO_4 、タングステン酸カリウム K_2WO_4 、モリブデン酸ナトリウム Na_2MoO_4 、モリブデン酸リチウム Li_2MoO_4 、モリブデン酸カリウム K_2MoO_4 、メタバナジン酸ナトリウム NaVO_3 、メタバナジン酸リチウム LiVO_3 、メタバナジン酸カリウム KVO_3 、ニオブ酸ナトリウム NaNbO_3 、ニオブ酸リチウム LiNbO_3 、ニオブ酸カリウム KNbO_3 、も使用できる。

【0102】上記(h)のタングステンWや炭化タングステンWCの代わりに、モリブデンMo、炭化モリブデン Mo_2C 、バナジウムV、炭化バナジウム VC 、ニオブNb、炭化ニオブ Nb_2C 、チタンTi、炭化チタン TiC 、も使用できる。

【0103】また、バナジウムの酸化物層での水酸化ニッケル粉の被覆方法としては、他に五酸化バナジウム V_2O_5 結晶を高温で溶融したものを急冷して非晶質の酸化バナジウムを形成し、これを水に溶かして調製したゾル溶液か、五酸化バナジウムの溶融体を水に流し込んで調製したゾル溶液に、水酸化ニッケル粉を分散し放置後、分離し乾燥することによって、バナジウムの酸化物であるバナジン酸ゲル層で覆われた水酸化ニッケル粉を得ることができる。この手法はニオブにも適用でき、その際には五酸化ニオブ Nb_2O_5 を使用する。

【0104】上記モリブデン、タングステン、バナジウム、から選択される一種類以上の元素と酸素元素と水素元素からなる化合物で被覆した水酸化ニッケルが電池の電解質に使用されるアルカリに溶解しにくくするために、さらに前記(e)や(f)の方法でコバルトと酸素元素から成る化合物もしくはニッケルと酸素元素から成る化合物で被覆するか、アルミニウム、ケイ素から選択される一種類以上の元素と酸素元素から成る化合物で被覆するか、ニッケル金属薄膜で被覆する方法が採用できる。

【0105】(電極構造体/正極の作製) 前記被覆処理を施した水酸化ニッケル粉を結着剤と混合し溶媒を添加してスラリーを調製し、多孔性の集電体中に充填するか、水酸化ニッケル粉を結着剤で直接集電体に結着させるかして、二次電池において正極として適用される電極

構造体は作製される。

【0106】集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、集電体を形成する材料としては、導電度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。

【0107】上記多孔性の集電体としては、発泡ウレタンなどの三次元網目構造を持ったシート状の高分子樹脂表面をメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆し焼成によって樹脂を分解除去して得られる発泡金属、炭素遷移のフェルトにメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆して得られる発泡金属、ニッケルなどの金属繊維を不織布状にしたもの、ニッケル微粉末を焼結したものが用いられる。その他にはニッケルあるいはニッケルメッキした穿孔薄銅板などのパンチングメタルやエキスパンドメタル、ニッケル泊、ニッケルメッキした金属箔などが用いられる。

【0108】上記結着剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類などが、挙げられる。

【0109】また、本発明の正極活物質粉となる粉末材料を用いず、従来の一手法である、ニッケル粉末と結着剤溶液を混合して調製したスラリーをニッケルメッキした穿孔薄銅板に塗布した後焼結して得られる焼結ニッケル基板を、ニッケル塩溶液に浸漬しニッケル塩を充填しアルカリ溶液を反応させて水酸化ニッケル生成させ、水酸化ニッケルを充填した焼結ニッケル基板の正極も本発明の第一の粉末材料を用いた負極と組み合わせて本発明の二次電池を構成することができる。

【0110】前述したように、前記水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉に水酸化第二ニッケル第一ニッケル $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ を混合して電極構造体(正極)を形成することが好ましい。水酸化第二ニッケル第一ニッケル $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ は水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に比較して密度が小さいために、混合量が多すぎると正極中の活物質の充填量が少なくなるために、その混合量は1重量%~30重量%が好ましく、2重量%~20重量%がより好ましい。水酸化第二ニッケル第一ニッケル $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ を水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に混合して形成された電極構造体を正極として用いたアルカリ二次電池では、放電時に高価数のニッケル原子を有した水酸化第二ニッケル第一ニッケル $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ から水素が付加され低価数のニッケル原子に還元される。従って、上記水酸化第二ニッケル第一ニッケル添加の正極を使用することによって、2価のニッケル元素しか持たない水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を唯一の活物質として形成された正極を用いたアルカリ二次電池より、大き

な容量の二次電池を得ることができる。

【0111】水酸化第二ニッケル第一ニッケルの調製方法の例としては、一例として、硝酸ニッケルの水溶液に臭素と水酸化アルカリを反応させて調整する方法が、挙げられる。他の例としては、金属ニッケルに、過酸化アルカリと水酸化アルカリを混合して、600℃程度の温度で反応させた後に氷水で洗浄して調製する方法、などが挙げられる。

【0112】（電池の形状と構造）本発明の二次電池の形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、電池を収納する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0113】以下では、図6、図7、図8を参照して、実用形での電池の形状と構造の例についてより詳細な説明を行う。図6は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図7はスパイラル式円筒形電池の断面図を、図8は直方体形電池の断面構造を表している。これらのリチウム電池の基本的には図5と同様な構成で、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子などから成る。

【0114】図6と図7と図8において、401と503と601は負極活物質層から成る負極、403と506と603は正極活物質層から成る正極、405、508と605は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、406と509と606は正極端子（正極缶または正極キャップ）、407と507と607はセパレータ・電解液、410と510はガスケット、501と600は負極集電体、504は正極集電体、511は絶縁板、512は負極リード、513は正極リード、514と614は安全弁で、609は電池ハウジング（電槽）ある。

【0115】図6に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層（活物質層）を正極403と負極材料層（活物質層）を備えた負極401が少なくとも電解質（電解液）を保持したセパレータ407を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶406内に正極側から收容され、負極側が負極端子としての負極キャップ405により被覆されている。そして正極缶406内の他の部分にはガスケット310が配置されている。

【0116】図7に示す円筒状のリチウム二次電池では、正極集電体504上に形成された正極材料層（正極活物質層）505を有する正極506と、負極集電体501上に形成された負極材料層（負極活物質層）502

を有する負極503の間に、少なくとも電解質（電解液）を保持したセパレータ507を少なくとも挟装し、所定の軸を中心に多重に捲回された円筒状構造の積層体が、その側面及び一底面側から負極缶508内に收容されている。また、該積層体の他の底面（上面）側は、正極端子（正極キャップ）509により被覆されている。そして負極缶内の他の部分は絶縁体（ガスケット510）が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板511を介して正極キャップ509側と隔てられている。負極503については負極リード512を介して負極缶508に接続されている。又、正極506については正極リード513を介して正極キャップ509と接続されている。正極キャップ509側には電池内部の内圧を調整するための安全弁514が設けられている。

【0117】以下では、図6や図7に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

（1）負極（401、503）と正極（403、506）の間に、セパレータ（407、507）を挟んで、正極缶（406）又は負極缶（508）に組み込む。

（2）電解質を注入した後、負極キャップ（405）又は正極キャップ（509）と絶縁バックリング（410、510）を組み立てる。

（3）上記（2）を、かしめることによって、電池は完成する。

【0118】なお、上述したリチウム電池の材料調製、および電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0119】図8に示す直方体電池の例では、負極601／電解質（電解液）を含有したセパレータ607／正極603からなる単位セルがセパレータを介して複数個重ねられ、並列接続されており、これらが電池ハウジング（電槽）609内に收容されている。負極601は負極端子605に、正極603は正極端子606に接続されている。また電槽609には、電池内部の内圧を調整する安全弁614が設けられている。

【0120】以下では、図7に示した電池の組み立てか方法の一例を説明する。

（1）負極601とセパレータ607と正極603からなる単位セルをセパレータを介して複数個重ね集電体を通じて並列接続した後、電槽609に組み込む。

（2）負極端子605、正極端子606と夫々の電極の集電体を接続した後、電解質を注入する。

（3）電槽609に蓋を施し密閉することで電池を完成する。

【0121】次に、上述した二次電池の例における部材の態様について説明する。

【0122】（電解質）前述したような電極構造体を用いた二次電池では一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。

【0123】電解質の導電率は、25℃における値とし

て、好ましくは 1×10^{-3} S/cm以上、より好ましくは 5×10^{-3} S/cm以上であることが必要である。

【0124】電解質としては、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、およびこれらの混合塩、が挙げられる。通常、上記電解質を水に溶解したアルカリ水溶液を電解液として使用する。

【0125】上記電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することも好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサ 10 イド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。

【0126】（セパレータ）本発明の二次電池において用いられるセパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0127】セパレータは、水素イオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリイミド、などの不織布あるいはミクロポア構造の材料が好適に用いられる。上記、ポリオレフィンやフッ素樹脂の材質のセパレータは、電解液とのぬれ性を高めるために親水処理が施されていることが好ましい。親水処理は、水素プラズマ、酸素プラズマ、フッ素プラズマ、などのプラズマ照射による処理、オゾン照射の処理、コロナ放電処理、あるいは化学薬品による処理によっても簡単にを行うことができる。

【0128】また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用 30 できる。

【0129】（電池ハウジング（電槽））本発明におけるアルカリ二次電池のハウジング（電槽）としては、電池の出入力端子が電池ハウジング（電槽）を兼ねている場合、すなわち図6と図7の電池405、406、508、509の材料としては、銅板やステンレススチール板が好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ銅板などが多用される。

【0130】電池の出入力端子が電池ハウジング（電槽）を兼用しない図8の609の場合には、電池ハウジング（電槽）の材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0131】（安全弁）本発明の電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁（514、614）が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0132】（ガスケット）本発明におけるガスケット（410、510）の部材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図6と図7のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。

【0133】また、図7に示す構造での絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0134】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0135】実施例1から4までは二次電極の負極の主材となる負極活物質である水素を吸蔵する化合物からなる粉末材料の調製方法に関して、実施例5から10までは本発明の電極構造体（負極）の形成方法に関して、実施例11から15までは二次電池の正極の主材となる正極活物質となる粉末材料表面処理方法に関して、実施例16から20までは本発明の電極構造体（正極）の形成方法に関して、実施例21から38までは本発明の二次電池の作製に関して、例でもって説明した。なお、これら実施例並びに比較例の電池では、図7同様のAAサイズの円筒形電池を作製した。

【0136】水素を吸蔵する化合物粉の調製
実施例1

（1）コアとする水素吸蔵合金粉の調製

80メッシュ以下のマグネシウム粉を、マグネシウム元素に対するニッケル元素比が1：1となる塩化ニッケル、またマグネシウム元素に対しそれぞれ2原子%、1原子%となる塩化コバルトと塩化第二銅を、溶解させたエタノール溶液に浸漬し、超音波洗浄器を用いて37キロヘルツの超音波を照射して50℃で反応させ、マグネシウム粉のマグネシウム元素をニッケル元素、コバルト元素、銅元素で置換した。得られた粉末を水素気流中350℃で処理し、コバルト元素と銅元素を微量含んだマグネシウム-ニッケル合金粉を得た。

【0137】また、得られた上記マグネシウム-ニッケル合金粉のスキニングマイクロオージェを用い、アルゴンイオンエッチングで深さ方向のニッケル元素の定量分析を行なった結果と、上記マグネシウム-ニッケル合金粉のプラズマ発光分析から割り出したマグネシウムとニッケル元素の平均された元素比率からの結果から、中心部より表面の方がニッケル元素比率が高いことが分かった。

【0138】（2）水素吸蔵合金粉の金属酸化物による被覆

①100メッシュ以下のチタン粉を水冷した過酸化水素水に徐々に添加して反応させ、反応終了後、白金メッシュで残存する過酸化水素を分解し、過酸化ポリチタン酸

水溶液を調製した。これに、上記(1)で得たマグネシウム-ニッケル合金粉を得られた過酸化ポリチタン酸水溶液に分散させ30分間放置し、分離後冷水で洗浄し、乾燥後、150℃で熱処理した。これによって、マグネシウム-ニッケル合金コアがタングステンと酸素元素の化合物である過酸化ポリチタン酸膜(膜厚0.5ミクロン)により被覆されたものが得られる。

【0139】②次いで、塩化ニッケルと塩化コバルトの水溶液に①で得られた化合物粉を分散させ攪拌して塩化ニッケルと塩化コバルトを吸着させた後、分離し、水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、過酸化ポリチタン酸膜表面に吸着した塩化ニッケルと塩化コバルトと水酸化ナトリウムを反応させて、水酸化ニッケルと水酸化コバルトと沈着させ、水洗乾燥後、水素気流中300℃で処理して水酸化ニッケル-水酸化コバルトを還元して、マグネシウム-ニッケル合金をコアにチタンと酸素元素の化合物で被覆され金属ニッケルと金属コバルトが厚み30ナノメートル程度最表面に担持分散された化合物粉を得た。

【0140】上記②で得られた化合物粉のスキニングマイクロオージェによる分析では、タングステン元素と酸素元素でほぼ被覆され、ニッケルとコバルト元素が最表面に分散していることを確認した。

【0141】実施例2

(1) コアとする水素吸蔵合金粉の調製

80メッシュ以下のマグネシウム粉と、マグネシウム元素に対して元素比1:1となるように平均粒径1ミクロン以下のニッケル粉を混合し、遊星ボールミルにて20時間粉砕して、マグネシウム-ニッケル合金粉末を得た。(X線回折分析により得られた合金は非晶質であることを確認した。)得られた粉末を水素気流中100℃で処理した。

【0142】(2) 水素吸蔵合金粉の金属酸化物による被覆

①100メッシュ以下の炭化モリブデン粉に過酸化水素水を反応させ、反応終了後、白金メッシュで残存する過酸化水素を分解し、過酸化ポリモリブデン酸水溶液を調製した。これに、1,3-ブタンジオールに硝酸アルミニウムを溶解させ90℃に加温して調製したゾル溶液を加え、上記(1)で得たマグネシウム-ニッケル合金粉を分散放置し、分離後冷水で洗浄し、乾燥後、150℃で熱処理した。これによって、マグネシウム-ニッケル合金をコアにモリブデンとアルミニウムと酸素元素の化合物で被覆されたものが得られる。

【0143】②次いで、蟻酸ニッケルの水溶液に①で得られた化合物粉を分散混合し乾燥した後、水素気流中250℃で処理して蟻酸ニッケルを分解して、マグネシウム-ニッケル合金をコアにモリブデンと炭素と酸素元素の化合物で被覆され金属ニッケルが厚み10ナノメートル程度最表面に担持分散された化合物粉を得た。

【0144】上記②で得られた化合物粉のスキニングマイクロオージェによる分析では、モリブデン元素と酸素元素でほぼ被覆され、ニッケル元素が最表面に分散していることを確認した。

【0145】実施例3

(1) コアとする水素吸蔵合金粉の調製

ミッシュメタル(Mm)系合金MmNi₃.6Mn0.4Al0.3Co0.7が得られるように、上記比率のLa(30%),Ce(40%),Pr(4%),Nd(14%),Fe(5%)の組成のミッシュメタル粉、ニッケル粉、マンガン粉、アルミニウム粉、コバルト粉を混合した後、アルゴンガス雰囲気下で高周波溶解し合金を調製し、アルゴンガス雰囲気化で得られた合金を粉砕して、平均粒径20ミクロン以下の合金粉を得た。

【0146】(2) 水素吸蔵合金粉の金属酸化物による被覆

①テトラn-プロポキシチタンとエトキシリチウムをモル比10:1で溶解したエタノール溶液に、上記(1)で調製した水素吸蔵合金粉を浸漬した後、分離し空気中で加水分解し、250℃で熱処理した。これによって、上記水素吸蔵合金をコアにリチウムを含有するチタンと酸素元素の化合物(チタン酸化物)膜で被覆されたものが得られる。

【0147】②次いで、二塩化モリブデンのエタノール溶液に上記①で得られた化合物粉を浸漬して塩化モリブデンを吸着させた後、分離し、水酸化ナトリウムのエタノール溶液に分散させ、チタン酸化物膜表面に吸着した塩化モリブデンと水酸化ナトリウムを反応させて、水酸化モリブデンを沈着させ、水洗乾燥後、水素気流中400℃で処理して水酸化モリブデンを還元して、上記

(1)の水素吸蔵合金をコアにリチウム元素含有のチタン酸化物(膜厚50ナノメートル)で被覆され金属モリブデンが厚み5ナノメートル程度最表面に担持分散された化合物粉を得た。

【0148】上記②で得られた化合物粉のスキニングマイクロオージェによる分析では、チタン元素と酸素元素でほぼ被覆され、金属状モリブデン元素が最表面に分散していることを確認した。

【0149】実施例4

(1) コアとする水素吸蔵合金粉の調製

遷移金属合金

Zr0.9Ti0.1Ni1.1Co0.1Mn0.6V0.2が得られるように、上記比率のジルコニウム粉、チタン粉、ニッケル粉、コバルト粉マンガン粉、バナジウム粉を混合した後、アルゴンガス雰囲気下でアーク溶融し合金を調製し、真空下で1100℃で熱処理の後、アルゴンガス雰囲気化で得られた合金を粉砕して、平均粒径50ミクロン以下の合金粉を得た。

【0150】(2) 水素吸蔵合金粉の金属酸化物による被覆

①パラタングステン酸アンモニウムと水酸化リチウムのモル比10:1の水溶液に、テトラエトキシシランを原料にゾルゲル法で調製したシリカゾル溶液を加え、上記(1)で得られた水素吸蔵合金粉を浸漬した後に、水素ガス気流中600℃で熱処理を施すことによって、水素吸蔵合金粉表面にリチウム元素含有のタングステン-ケイ素酸化物層(膜厚0.1ミクロン)で被覆されたものが得られた。

【0151】②次いで、硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの硝酸銅のモル比3:2:5の水溶液に上記①で得られた化合物粉を浸漬し、分離し、水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、タングステン酸化物膜表面に吸着した硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸銅に水酸化ナトリウムを反応させて、水酸化ニッケルと水酸化コバルトと水酸化銅から成る水酸化物を沈着させ、水洗乾燥後、水素気流中180℃で還元処理して、上記(1)の水素吸蔵合金をコアにリチウム元素含有のタングステン-ケイ素酸化物で被覆され金属ニッケル、コバルト、銅が最表面に厚み10ナノメートル程度担持分散された化合物粉を得た。

【0152】上記②で得られた化合物粉のスキニングマイクロオージェによる分析では、タングステン元素と酸素元素でほぼ被覆され、金属状ニッケル、コバルト、銅元素が最表面に分散していることを確認した。

【0153】また、実施例1、2、3、4のコア層の使用した水素吸蔵合金粉(酸化物層による被覆及び金属元素が分散されていない粉末)と実施例で得られた水素を吸蔵する化合物粉をそれぞれ別途1気圧未満の水素(H₂)と重水素(D₂)の1:1雰囲気下で水素と重水素の交換反応で生成する水素重水素(HD)の割合をガスクロマトグラフィーで分析比較したところ、いずれも実施例で得られた化合物粉の方が多く生成することがわかり、水素重水素交換反応の活性が大きいことがわかった。これは、実施例で得られる化合物粉の方が原子状水素を生成し易いことを示唆するものである。

【0154】電極構造体(負極)の形成

実施例5

実施例1で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助材として上記化合物粉に対して重量比2の平均粒径15-20ミクロンのフレーク状ニッケル粉と重量比0.8の平均粒径3-7ミクロンのスパイク球状ニッケル粉と重量比0.2の平均粒径0.8ミクロンのフィラメント状ニッケル粉に、ポリビニルアルコール3重量%に、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、平均ポアサイズ150ミクロンの多孔度95%のスポンジ状ニッケル多孔体に充填し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0155】実施例6

実施例2で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助剤として上記化合物粉に対して重量比2の平均粒径15-20ミクロンのフレーク状ニッケル粉と重量比0.8の平均粒径3-7ミクロンのスパイク球状ニッケル粉と重量比0.2の平均粒径0.8ミクロンのフィラメント状ニッケル粉に、ポリビニルアルコール3重量%に、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、パンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に塗布成形し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0156】実施例7

実施例3で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助剤として上記化合物粉に対して重量比2の平均粒径15-20ミクロンのフレーク状ニッケル粉と重量比1の平均粒径1ミクロンの球状銅粉に、ポリビニルアルコール3重量%に、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、パンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に塗布成形し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0157】実施例8

実施例4で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助剤として上記化合物粉に対して重量比2の平均粒径85ミクロンのフレーク状ニッケル被覆グラファイト粉と重量比1の平均粒径10ミクロンの球状ニッケル粉に、ポリビニルアルコール3重量%に、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、平均ポアサイズ150ミクロンの多孔度95%のスポンジ状ニッケル多孔体に充填し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0158】実施例9

実施例4で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助剤として上記化合物粉に対して重量比2の平均粒径15-20ミクロンのフレーク状ニッケル粉と重量比1の平均粒径1ミクロンの球状銅粉を混合しパンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に加圧成形し、アルゴンガス気流中で焼結し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0159】実施例10

実施例2で得られた水素を吸蔵する化合物粉と導電補助剤として上記化合物粉に対して重量比3の平均粒径15-20ミクロンのフレーク状ニッケル粉と、ポリビニルアルコール3重量%を加え、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、パンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に塗布成形し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、二次電池の負極となる電極構造体を得た。

【0160】比較例 1

実施例 1 での酸化物被覆処理と遷移金属元素の分散処理を行わないで、アルゴンガス雰囲気下でマグネシウム粉とニッケル粉をモル比 1 : 1 に混合した後、高周波熔融炉の黒鉛ルツブに入れアルゴンガス雰囲気下で高周波熔融して得られた水素吸蔵合金粉をそのまま用いて、導電補助剤として上記水素吸蔵合金粉に対して重量比 3 の平均粒径 15-20 ミクロンのフレーク状ニッケル粉と、ポリビニルアルコール 3 重量%を加え、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、平均ポアサイズ 150 ミクロンの多孔度 95%のスポンジ状ニッケル多孔体に充填し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極となる電極構造体を得た。

【0161】比較例 2

実施例 2 での酸化物被覆処理と遷移金属元素の分散処理を行わないで、すなわちコア層に用いた水素吸蔵合金粉をそのまま用いて、導電補助剤として上記水素吸蔵合金粉に対して重量比 3 の平均粒径 15-20 ミクロンのフレーク状ニッケル粉と、ポリビニルアルコール 3 重量%を加え、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、パンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に塗布成形し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、負極となる電極構造体を得た。

【0162】比較例 3

実施例 3 での酸化物被覆処理と遷移金属元素の分散処理を行わないで、すなわちコア層に用いた水素吸蔵合金粉をそのまま用いて、導電補助剤として上記水素吸蔵合金粉に対して重量比 3 の平均粒径 15-20 ミクロンのフレーク状ニッケル粉と、ポリビニルアルコール 3 重量%を加え、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、パンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に塗布成形し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、負極となる電極構造体を得た。

【0163】比較例 4

実施例 4 での酸化物被覆処理と遷移金属元素の分散処理を行わないで、すなわちコア層に用いた水素吸蔵合金粉をそのまま用いて、導電補助剤として上記水素吸蔵合金粉に対して重量比 3 の平均粒径 15-20 ミクロンのフレーク状ニッケル粉と、ポリビニルアルコール 3 重量%を加え、水を添加して混合し、ペースト状混合物を調製し、平均ポアサイズ 150 ミクロンの多孔度 95%のスポンジ状ニッケル多孔体に充填し、乾燥後ローラープレスで加圧し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極に接続し、負極となる電極構造体を得た。

【0164】比較例 5

実施例 4 での酸化物被覆処理と遷移金属元素の分散処理を行わないで、すなわちコア層に用いた水素吸蔵合金粉

をそのまま用いて、導電補助剤として上記水素吸蔵合金粉に対して重量比 3 の平均粒径 15-20 ミクロンのフレーク状ニッケル粉を混合しパンチングメタルのニッケルメッキ鋼板に加圧成形し、アルゴンガス気流中で焼結し、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードを電極接続し、負極となる電極構造体を得た。

【0165】水酸化ニッケル粉の調製

実施例 1 1

モル比で、平均粒径 10 ミクロンの水酸化ニッケル粉 1.0 部に、硝酸コバルト粉 0.08 部と、硝酸ニッケル粉 0.02 部、酢酸リチウム粉 0.01 部を、混合した後、120℃まで徐々に加熱して、コバルトとニッケルと酸素とリチウム元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができた。

【0166】なお、水酸化ニッケルの表面のコバルト元素とニッケル元素と酸素元素はスキニングマイクロオージェ分析装置でそれぞれの元素マッピングを行ない確認した。また、水酸化ニッケルの表面リチウム元素に関しては、別途上記得られた粉末材料を塩酸に溶解した水溶液のプラズマ発光分析によって存在を確認した。

【0167】また、図 9 に示す平行平板電極 (901、902) の間に、上記表面処理を施した水酸化ニッケル粉又は上記表面処理を施さない水酸化ニッケル粉 (904) を充填し、絶縁体により側面から挟装し一定の圧力を印加して電極間の抵抗を測定器 905 により測定し、表面処理の有無による性能を比較した。上記表面処理を施さない場合と比べて、上記処理を施した水酸化ニッケル粉では明らかに抵抗値は低減されていた。

【0168】実施例 1 2

モル比で、平均粒径 10 ミクロンの水酸化ニッケル粉 1.0 部に、硝酸コバルト粉 0.1 部とクエン酸リチウム粉 0.01 部を、混合した後、120℃まで徐々に加熱して、コバルトと酸素とリチウム元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができた。

【0169】なお、水酸化ニッケルの表面のコバルト元素と酸素元素はスキニングマイクロオージェ分析で確認した。また、水酸化ニッケルの表面のリチウム元素の存在に関しては、別途上記得られた粉末材料を塩酸に溶解した水溶液のプラズマ発光分析によって確認した。

【0170】また、実施例 1 1 の場合と同様に図 9 に示す平行平板電極の間に、上記表面処理を施した水酸化ニッケル粉又は上記表面処理を施さない水酸化ニッケル粉を充填し、一定の圧力を印加して電極間の抵抗を測定し、表面処理の有無による性能を比較した。上記表面処理を施さない場合と比べて、上記処理を施した水酸化ニッケル粉では明らかに抵抗値は低減されていた。

【0171】実施例 1 3

水酸化コバルトをアンモニア水に溶解させた飽和溶液に、モル比で水酸化コバルトの 10 倍量の水酸化ニッケル粉を浸漬し、水酸化カリウムを添加した後煮沸して、

10

20

30

40

50

コバルトと酸素と水素とカリウム元素から成るヒドロオクソコバルト (I I) 酸カリウムで被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができた。

【0172】なお、水酸化ニッケルの表面のコバルト元素と酸素元素はスキヤニングマイクロオージェ分析で確認した。また、水酸化ニッケルの表面のカリウム元素に関しては、別途上記得られた粉末材料を塩酸に溶解した水溶液のプラズマ発光分析によって確認した。

【0173】また、実施例11の場合と同様に図9に示す平行平板電極の間に、上記表面処理を施した水酸化ニッケル粉又は上記表面処理を施さない水酸化ニッケル粉を充填し、一定の圧力を印加して電極間の抵抗を測定し、各種表面処理の有無による性能を比較した。上記表面処理を施さない場合と比べて、上記処理を施した水酸化ニッケル粉では明らかに抵抗値は低減されていた。

【0174】実施例14

モル比で硝酸コバルト1部と硝酸亜鉛0.05部と臭素0.5部を水に溶解した溶液に、硝酸コバルトの10倍量の平均粒径10ミクロンの水酸化ニッケル粉を分散させ攪拌しながら、硝酸コバルトの3倍量の水酸化カリウムを溶かした水溶液を、滴下反応させて、生成した沈殿を放置後炭酸ガスを含まない水で洗浄デカンテーションし、ろ過し、減圧乾燥して、コバルトと酸素元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができた。

【0175】なお、水酸化ニッケルの表面のコバルト元素と酸素元素はスキヤニングマイクロオージェ分析で確認した。また、水酸化ニッケルの表面の亜鉛元素に関しては、別途得られた上記試料を塩酸に溶解した水溶液のプラズマ発光分析によって確認した。

【0176】また、実施例11の場合と同様に図9に示す平行平板電極の間に、上記表面処理を施した水酸化ニッケル粉又は上記表面処理を施さない水酸化ニッケル粉を充填し、一定の圧力を印加して電極間の抵抗を測定し、表面処理の有無による性能を比較した。上記表面処理を施さない場合と比べて、上記処理を施した水酸化ニッケル粉では明らかに抵抗値は低減されていた。

【0177】実施例15

ペンタエトキシモリブデンとエトキシシランとエトキシリチウムのモル比1:0.5:0.1のエタノール溶液に、平均粒径10ミクロンの水酸化ニッケル粉を浸漬した後、分離し空气中でペンタエトキシモリブデンとエトキシシランの加水分解をし、150℃で熱処理して、リチウム元素を含有するモリブデンとケイ素と酸素元素から成る化合物で被覆された水酸化ニッケル粉を得ることができた。

【0178】なお、水酸化ニッケルの表面のモリブデン元素と酸素元素はスキヤニングマイクロオージェ分析で確認した。また、水酸化ニッケルの表面のリチウム元素に関しては、別途得られた上記試料を塩酸に溶解した水

溶液のプラズマ発光分析によって確認した。

【0179】また、図9に示す平行平板電極の間に、上記表面処理を施した水酸化ニッケル粉又は上記表面処理を施さない水酸化ニッケル粉を充填し、一定の圧力を印加して電極間の抵抗を測定し、表面処理の有無による性能を比較した。上記表面処理を施さない場合と比べて、上記処理を施した水酸化ニッケル粉では明らかに抵抗値は低減されていた。

【0180】正極の形成

実施例16

実施例11で得られた表面被覆した水酸化ニッケル (Ni(OH)₂) 粉90重量%及び水酸化第二ニッケル第一ニッケル Ni₃O₂(OH)₄ 8重量%と、結着剤としてカルボキシメチルセルロースの2重量%を混合後、水を添加してペーストを得た。このペーストを厚さ1.5mm孔径200ミクロン多孔度95%の発泡状ニッケル基板に充填塗着し、120℃1時間乾燥した。得られた電極は加圧して厚さを調整した。次いで、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、二次電池の正極となる電極構造体を得た。

【0181】尚、上記水酸化第二ニッケル第一ニッケル Ni₃O₂(OH)₄ は硝酸ニッケルと臭素の水溶液に水酸化リチウムの水溶液を攪拌しながら滴下して沈殿させ、分離乾燥させることにより調製した。

【0182】実施例17

実施例12で得られた表面被覆した水酸化ニッケル粉を使用し、実施例16と同様にして二次電池の正極となる電極構造体を作製した。

【0183】実施例18

実施例13で得られた表面被覆した水酸化ニッケル粉を使用し、実施例16と同様にして正極となる電極構造体を作製した。

【0184】実施例19

実施例14で得られた表面被覆した水酸化ニッケル粉を使用し、実施例16と同様にして正極となる電極構造体を作製した。

【0185】実施例20

実施例15で得られた表面被覆した水酸化ニッケル粉を使用し、実施例16と同様にして正極となる電極構造体を作製した。

【0186】比較例6

水酸化ニッケル粉92%、酸化コバルト粉2%を混合後、結着剤としてカルボキシメチルセルロースの2重量%水溶液を用いてペーストを得る。このペーストを厚さ1.5mm孔径200ミクロン多孔度95%の発泡状ニッケル基板に充填塗着し、120℃1時間乾燥した。得られた電極は加圧して厚さを調整した。次いで、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、正極なる電極構造体を得た。

【0187】電解液の調製

10

20

30

40

50

水酸化カリウム 6M (mol/l) と水酸化リチウム 1M (mol/l) の水溶液

セパレータの用意

親水処理を施されたポリプロピレン不織布を使用した。

【0188】電池の作製

本発明にかかる電極構造体 (負極) を使用した電池

【0189】実施例 21

実施例 5 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極セパレータを介して円筒状のうず巻き上に捲回し電極群を作製し、これを電池缶に挿入し、電池缶と電池キャップの

10 出力端子となる部分にリードを溶接し、電解液を注入した後、かしてめて封口して密閉型電池とした。

【0190】なお、この電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の正極容量規制の電池とした。

【0191】実施例 22

実施例 6 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0192】実施例 23

実施例 7 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の作製した。

【0193】実施例 24

実施例 8 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0194】実施例 25

実施例 9 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0195】実施例 26

実施例 10 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0196】本発明にかかる電池と比較する電池

比較例 7
比較例 1 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0197】比較例 8

比較例 2 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0198】比較例 9

比較例 3 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0199】比較例 10

比較例 4 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用

い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0200】比較例 11

比較例 5 で得られた負極と比較例 6 で得られた正極を用い、実施例 21 と同様にして負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0201】本発明にかかる電極構造体 (正極) を使用した電池

実施例 27

10 実施例 16 で得られた正極と比較例 1 で得られた負極をセパレータを介して円筒状のうず巻き状に捲回し電極群を作製し、これを電池缶に挿入し、電池缶と電池キャップの出力端子となる部分にリードを溶接し、電解液を注入した後、かしてめて封口して密閉型電池とした。

【0202】なお、この電池は負極の容量を正極に比べて大きくした正極材料の容量によって律則される (正極容量規制) の電池とした。

【0203】実施例 28

20 実施例 17 で得られた正極と比較例 2 で得られた負極を使用し、実施例 25 と同様にして正極材料の容量によって律則される (正極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0204】実施例 29

実施例 18 で得られた正極と比較例 3 で得られた負極を使用し、実施例 25 と同様にして正極材料の容量によって律則される (正極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0205】実施例 30

30 実施例 19 で得られた正極と比較例 4 で得られた負極を使用し、実施例 25 と同様にして正極材料の容量によって律則される (正極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0206】実施例 31

実施例 20 で得られた正極と比較例 5 で得られた負極を使用し、実施例 25 と同様にして正極材料の容量によって律則される (正極容量規制) の密閉型電池を作製した。

【0207】本発明にかかる負極と正極を用いた電池

実施例 32

40 実施例 5 で得られた負極と実施例 16 で得られた正極をセパレータを介して円筒状のうず巻き状に捲回し電極群を作製し、これを電池缶に挿入し、電池缶と電池キャップの出力端子となる部分にリードを溶接し、電解液を注入した後、かしてめて封口して密閉型電池とした。

【0208】なお、この電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極材料の容量によって律則される (負極容量規制) の電池とした。

【0209】実施例 33

50 実施例 6 で得られた負極と実施例 17 で得られた正極を用いて、実施例 32 と同様にして負極材料の容量によ

て律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製した。

【0210】実施例34

実施例7で得られた負極と実施例18で得られた正極を用いて、実施例32と同様にして負極材料の容量によって律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製した。

【0211】実施例35

実施例8で得られた負極と実施例19で得られた正極を用いて、実施例32と同様にして負極材料の容量によって律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製した。

【0212】実施例36

実施例9で得られた負極と実施例20で得られた正極を用いて、実施例32と同様にして負極材料の容量によって律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製し *

* た。

【0213】実施例37

実施例6で得られた負極と実施例16で得られた正極を用いて、実施例32と同様にして負極材料の容量によって律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製した。

【0214】実施例38

実施例9で得られた負極と実施例19で得られた正極を用いて、実施例32と同様にして負極材料の容量によって律則される（負極容量規制）の密閉型電池を作製した。

【0215】なお、実施例21から実施例38までの電池の特性を比較例6から比較例11までの電池に採用した負極と正極をまとめて表に示した。

【0216】

【表1】

表1. 実施例と比較例の電池

実施電池	採用電極		比較電池	採用電極	
	負極	正極		負極	正極
実施例21	実施例5	比較例6	比較例7	比較例1	比較例6
実施例22	実施例6	比較例6	比較例8	比較例2	比較例6
実施例23	実施例7	比較例6	比較例9	比較例3	比較例6
実施例24	実施例8	比較例6	比較例10	比較例4	比較例6
実施例25	実施例9	比較例6	比較例11	比較例5	比較例6
実施例26	実施例10	比較例6	比較例8		
実施例27	比較例1	実施例16	比較例7		
実施例28	比較例2	実施例17	比較例8		
実施例29	比較例3	実施例18	比較例9		
実施例30	比較例4	実施例19	比較例10		
実施例31	比較例5	実施例20	比較例11		
実施例32	実施例5	実施例16	比較例7		
実施例33	実施例6	実施例17	比較例8		
実施例34	実施例7	実施例18	比較例9		
実施例35	実施例8	実施例19	比較例10		
実施例36	実施例9	実施例20	比較例11		
実施例37	実施例6	実施例16	比較例8		
実施例38	実施例9	実施例19	比較例11		

【0217】電池の特性評価

通常試験として、室温下で、2時間率（0.5C）の定電流で電池容量の110%を充電し、充電終了後の休止時間を0.5時間、。放電は5時間率（0.2C）の定電流で行い終止電圧を0.8Vとし、放電終了後の休止時間を0.5時間、として、充放電をくり返した。

【0218】過充電試験としては、1時間率（1C）の定電流で200%行い。充電終了後の休止時間を0.5時間、放電は2時間率（0.5C）の定電流で行い終止電圧を0.8Vとし、放電容量を測定するとともに、放電終了後の休止時間を0.5時間、として、室温下で充放電を繰り返しサイクル寿命を計測した。

【0219】本発明の負極を特徴とする電池の評価として、先ず、実施例21、22、23、24、25、26と、比較例7、8、9、10、11で作製した電池に関しては、2組用意し、通常の充放電試験と、過充電試験を施した。通常の充放電試験では5サイクル目の放電容量を評価した。過充電試験では通常の充放電試験の5*

* サイクル目に得られる放電容量の60%を下回った時のサイクル回数をサイクル寿命として評価した。なお、表2には上記評価結果を対応する比較例の電池での評価結果を基準に即ちこれを1.0として規格化して示した。

【0220】

【表2】

表 2

	放電容量の比	サイクル寿命の比
実施例21／比較例7	9.5	1.1
実施例22／比較例8	1.6	3.5
実施例23／比較例9	1.2	1.6
実施例24／比較例10	1.2	1.7
実施例25／比較例11	1.2	1.9
実施例26／比較例8	1.1	1.3

【0221】実施例と比較例の電池の特性を比較した表2から、本発明の水素吸蔵合金粉の表面処理層を形成した水素を吸蔵放出する化合物粉を用いて作製した負極を使用した電池は、高い容量と過充電に対して強いことがわかった。

【0222】また、実施例21と比較例7の比較では、イオン化傾向の違いを利用して化学反応で形成したコバルトや銅などの遷移元素を微量含有するマグネシウム-ニッケル合金の負極の電池は、高周波溶融などの溶融方法によって形成されたマグネシウム-ニッケル合金のものに比較して高い放電容量を有することがわかった。

【0223】さらに、実施例26と比較例8の特性の比較により、導電補助材としては、フレーク状のものばかりでなく、球形などの形状の異なるものを混合することによって、パッキング密度が高まり電極の抵抗が低減できるためか、放電容量が伸びることが分かった。

【0224】次に、本発明の正極を特徴とする電池の評価として、先ず、実施例27、28、29、30、31と、比較例7、8、9、10、11で作製した電池に関しては、通常の充放電試験を施した。通常の充放電試験では5サイクル目の放電容量を評価し、表3には上記評価結果を対応する比較例の電池での評価結果を基準に即ちこれを1.0として規格化して示した。

【0225】

【表3】

表 3

	放電容量の比
実施例27／比較例7	1.3
実施例28／比較例8	1.2
実施例29／比較例9	1.2
実施例30／比較例10	1.2
実施例31／比較例11	1.1

【0226】表3の結果から、本発明の表面処理を施した水酸化ニッケル粉を用いた正極の電池の方が、正極中の水酸化ニッケル粉間の導電性が増し水酸性ニッケルの利用効率が高まったためか、いずれも容量が増すことがわかった。

【0227】次いで、本発明の負極と正極を特徴とする電池の評価として、実施例32、33、34、35、36、37、38と、比較例7、8、9、10、11で作製した電池に関して、2組用意し、通常の充放電試験と、過充電試験を施した。通常の充放電試験では5サイクル目の放電容量を評価した。過充電試験では通常の充放電試験の5サイクル目に得られる放電容量の60%を下回った時のサイクル回数をサイクル寿命として評価した。なお、表4には上記評価結果を対応する比較例の電池での評価結果を基準に即ち1.0として規格化して示した。

【0228】

【表4】

表 4

	放電容量の比	サイクル寿命の比
実施例32／比較例7	11.5	1.1
実施例33／比較例8	1.8	3.0
実施例34／比較例9	1.4	1.5
実施例35／比較例10	1.4	1.6
実施例36／比較例11	1.3	1.8
実施例37／比較例8	1.9	3.1
実施例38／比較例11	1.4	1.7

【0229】表4の結果から、本発明の負極と正極を採用した電池は、放電容量も耐過充電特性も向上することがわかった。

【0230】実施例39

(1) コアとする水素吸蔵合金粉の調製

マグネシウム-ニッケル合金 Mg_2Ni 合金粉末とNi粉末を重量比1:1で混合し、アルゴン気流中で、遊星ボールミルにてメカニカルグラインディングを行った。得られた粉末は、X線回折分析の結果、Ni金属と非晶質のマグネシウム合金からなることが確認された。

【0231】(2) 水素吸蔵合金粉の遷移金属酸化物層による被覆

(1) で得られた Mg_2Ni-Ni 複合体1に対して重量比で1.0のフレーク状銅粉末と球状微粉末のニッケル粉末0.5を添加し混合し、ニッケルのエキスパンドメタルに加圧成形機にて成形した。次に、成形物を所定の大きさに切断した後、これにニッケル線のリードを接続した。次に、得られたペレット表面に電子ビーム蒸着機にてチタンとアルミニウムを蒸着して被覆した。その後、水酸化ナトリウム水溶液の電解液に浸し、対極にグラシーカーボンを使用し、チタン-アルミニウム被覆したペレットを陽極、対極を陰極として、直流電界を印加して陽極酸化を行い、水洗後150℃で真空乾燥して、非晶質成分を含む酸化チタン-アルミニウム膜で被覆された、 Mg_2Ni-Ni 複合体からなる電極構造体を作製した。尚、非晶質成分を含む酸化チタン-アルミニウム層の確認はX線回折分析で行った。また、この酸化物層の厚みは0.2ミクロンであった。

【0232】実施例40

実施例39で得られた電極構造体と、前述の比較例6で得られた正極を用い、前述の実施例21の場合と同様に正極容量規制型の密閉型二次電池を作製した。

【0233】上記実施例40の二次電池と、比較例8の二次電池について、前述したような充放電通常試験を行い、5サイクル目の放電容量を評価し、また前述の過充電試験を行い通常の充放電試験の5サイクル目に得られる放電容量の60%を下回った時のサイクル回数をサイ

クル寿命として評価した。

【0234】比較例8の電池での評価結果を1.0として実施例40の電池の評価結果を規格化したところ、放電容量については1.7、サイクル寿命については3.2であり、マグネシウム-ニッケル合金からなるコア層を、遷移金属酸化物層で被覆した、特にアルミニウムで複合化した酸化物層で被覆した粉末材料を主材とした負極を有するアルカリ二次電池では、放電容量及びサイクル寿命に関して優れた性能が得られることが明らかとなった。

【0235】なお、本発明の二次電池の実施例としては、全てニッケル-水素化物電池であったが、本発明の正極を用いた高容量の、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、などの他のアルカリ二次電池も作製することができ、実施例のみに限定されるものではない。

【0236】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、充放電容量の高く過充電に強いアルカリ二次電池用負極活性物質に有用な粉末材料及びこれを用いて優れた特性の電極構造体(負極)を作製することができる。また、本発明によれば、正極活性物質の利用効率の高い、充放電容量の高い、アルカリ二次電池用正極活性物質に有用な粉末材料及びこれを用いて優れた特性の電極構造体(正極)を作製することができる。そして、本発明の上記電極構造体を負極もしくは正極として用いたアルカリ二次電池は、高容量で過充電に強く、サイクル寿命も長い特性を実現できる。

【0237】また、本発明の製造方法によれば、アルカリ二次電池用の、負極活性物質、負極、正極活性物質、及び正極を比較的容易に、低コストの原料から製造することができる。従って、本発明の製造方法を用いれば、高性能で低コストのアルカリ二次電池の製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粉末材料の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の電極構造体(負極)の一例を模式的に

示す断面図である。

【図3】本発明の粉末材料の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の電極構造体（正極）の一例を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明のアルカリ二次電池の一例の概略断面図である。

【図6】コイン形電池の断面図の一例である。

【図7】スパイラル式円筒形電池の断面図の一例である。

【図8】角形電池の断面図の一例である。

【図9】本発明の正極活物質となる水酸化ニッケル粉の被覆処理の有無における導電率の違いを測定するために用いた粉体抵抗測定装置の一例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 101 水素吸蔵合金から成るコア層
- 102 遷移金属酸化物
- 103 表面に担持された遷移金属
- 104 水素吸蔵化合物粉（負極活物質粉）
- 105 負極集電体
- 106 フレーク状導電補助材
- 107 球状導電補助材
- 108 負極活物質層
- 109 負極

* 201 水酸化ニッケル

202 表面被覆層

203 正極活物質粉

204 正極集電体

301、401、503、601 負極

302、403、506、603 正極

303、407、507、607 電解質・セパレータ

304、609 電池ハウジング（電槽）

305、405、508、605 負極端子

10 306、406、509、606 正極端子

501、600 負極集電体

502 負極活物質層

505 正極活物質層

504 正極集電体

511 絶縁板

512 負極リード

513 正極リード

514、614 安全弁

901 上部電極

20 902 下部電極

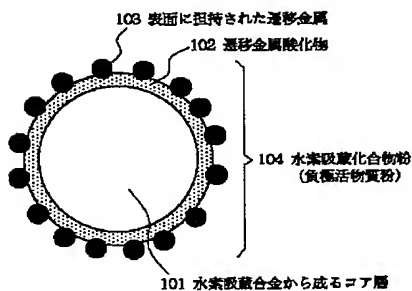
903 絶縁体

904 正極活物質粉

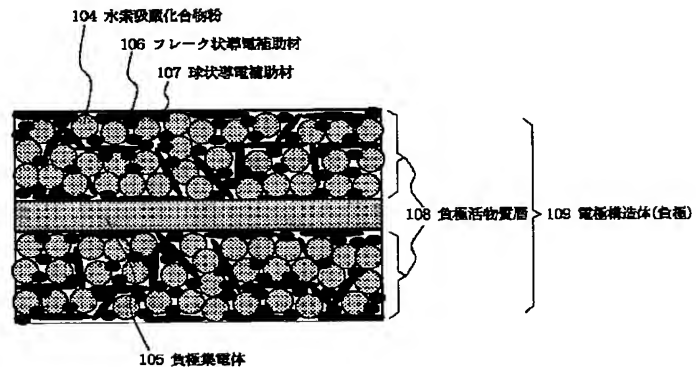
905 粉体抵抗測定器

*

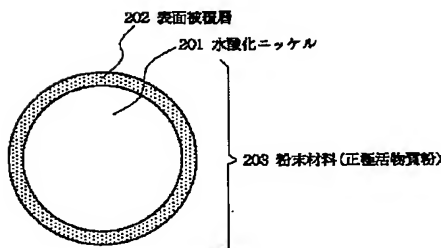
【図1】



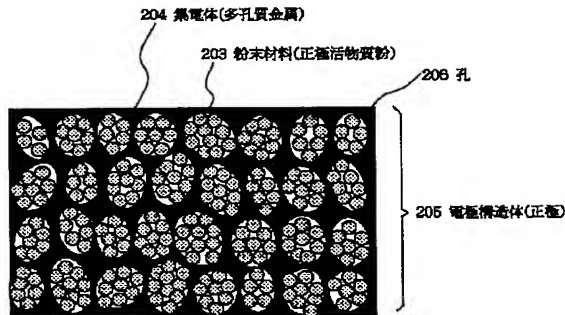
【図2】



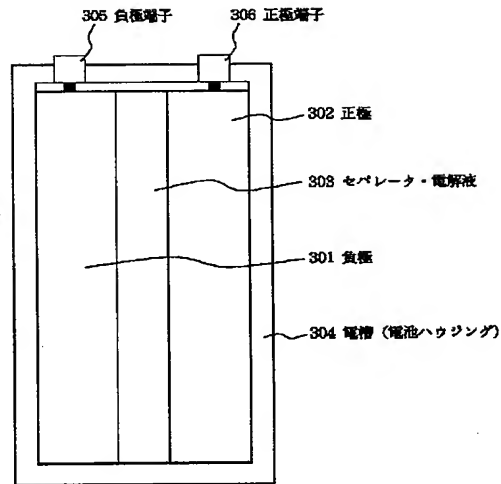
【図3】



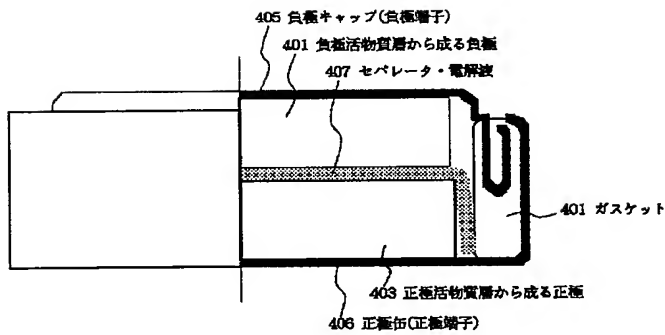
【図4】



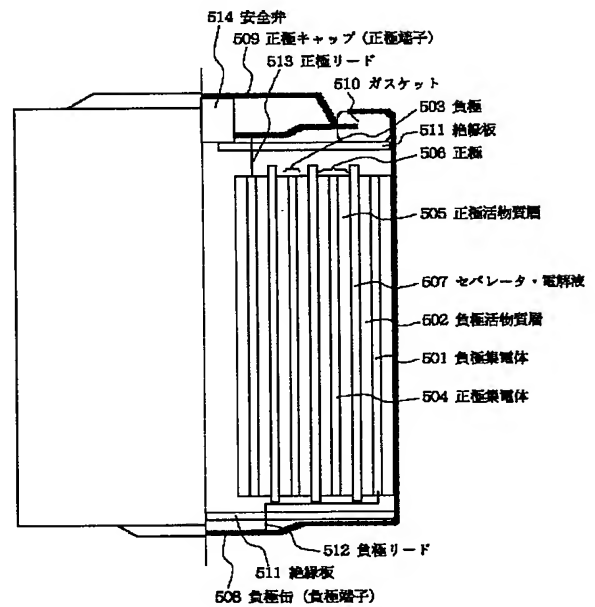
【図5】



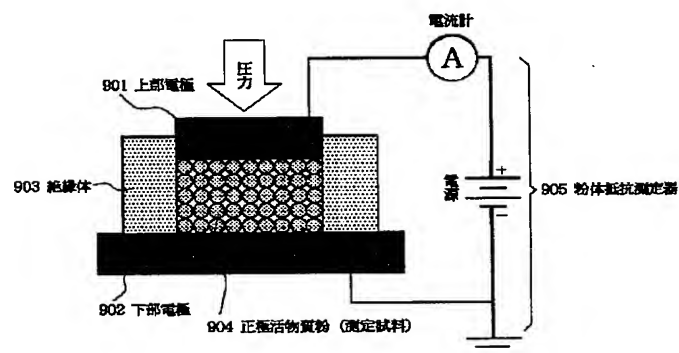
【図6】



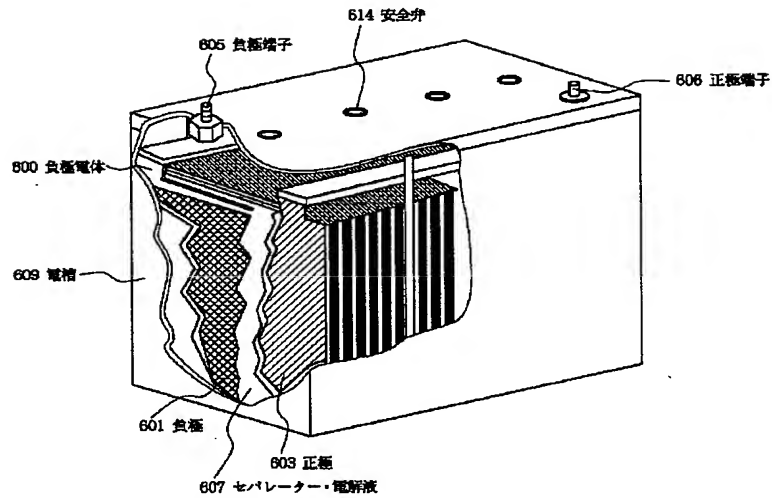
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 2 1

6 6 0

6 6 1

6 9 1

1/10

C 2 3 C 28/00

H 0 1 M 4/26

4/32

4/38

4/52

4/62

// C 2 2 C 1/00

F I

C 2 2 F 1/00

6 2 1

6 6 0 Z

6 6 1 C

6 9 1 B

A

B

J

1/10

C 2 3 C 28/00

H 0 1 M 4/26

4/32

4/38

4/52

4/62

C 2 2 C 1/00

A

C

N